Florin Bunuș

ACTINIDELE

și aplicațiile lor



Editura științifică și enciclopedică

Dr. ing. FLORIN BUNUŞ

ACTINIDELE
şi aplicaţiile lor



EDITURA ŞTIINŢIFICĂ ŞI ENCICLOPEDICĂ
Bucureşti, 1981

TABLA DE MATERII

Capitolul 1

ACTINIDELE

Tabelul periodic al elementelor al lui Mendeleev avea o serie de lacune care mai tîrziu au fost completate prin descoperirea unor noi elemente (43, 61, 85, 87). Elementele menționate fiind radioactive și avînd un timp de înjumătățire suficient de mic nu au putut fi puse în evidență în natură. Elementele grele de la sfîrșitul tabelului, prin comportarea lor diferită, prezentau o situație aparte greu de explicat.

1.1. INTRODUCERE

Pînă în anul 1920, toriul, protactiniul și uraniul erau singurele elemente grele cunoscute. S-a încercat încă de atunci o clasificare a lor prin stabilirea unor asemănări și astfel s-a emis părerea că erau înrudite cu hafniul, tantalul, wolframul. Așadar au fost introduse în grupele acestora iar apoi s-a emis ipoteza că elementele cu nr. atomic 93, 94 ... au proprietăți asemănătoare cu reniul, osmiul etc. Studiile efectuate, bazate pe lucrări de laborator laborioase, au stabilit că această clasificare era incorectă. Produsele obținute la bombardarea uraniului cu neutroni au dus la descoperirea fisiunii nucleare. Lucrări aprofundate au demonstrat că împărțirea ca și caracteristicile atribuite noilor elemente erau incorecte.

Produsele rezultate la bombardarea uraniului cu neutroni erau elemente ușoare ca: bariu, iod, telur etc., obținute în procesul fisiunii. În 1940 Mc Millan descoperă primul transuran cu $Z = 93$ denumit neptuniul. În continuare s-a mai făcut un pas important prin descoperirea plutoniului cu $Z = 94$. Pornind de la datele existente s-a propus ca elementele încă nedescoperite, 95, 96 ..., să fie asemuite cu neptuniul, plutoniul, fapt de asemenea incorect (uranide). G. T. Seaborg face importanta descoperire că elementele mai grele decît actiniul sînt asemănătoare cu PR (pămînturile rare) și deci ele formează o a doua serie de PR (grele). Se cunoaște faptul că lantanidele sînt foarte asemănătoare între ele chimic și sînt introduse într-o serie separată, situată la sfîrșitul tabelului periodic între bariu și hafniu. Așadar apare o nouă clasificare

a unei noi serii de elemente de tranziţie *f*, toate radioactive, spre deosebire de prima serie. Aceste elemente (grele) aparţin unei noi grupe, a actiniului, dar sînt considerate o a doua serie de PR şi li s-a dat denumirea de actinide. Noua teorie prevede deci că noile elemente descoperite 95, 96 vor avea proprietăţi comune cu actiniul şi de asemenea cu lantanidele corespunzătoare, europiul şi gadoliniul. Treptat s-au descoperit alte actinide şi pornind de la noua concepţie, s-a constatat că se aseamănă între ele dar se aseamănă şi cu lantanidele corespunzătoare. În tabelul 1 se redau cele două serii de elemente de PR.

Tabelul 1

Lantanide:	$_{57}$La	$_{58}$Ce	$_{59}$Pr	$_{60}$Nd	$_{61}$Pm	$_{62}$Sm	$_{63}$Eu	$_{64}$Gd	$_{65}$Tb	$_{66}$Dy
Actinide:	$_{89}$Ac	$_{90}$Th	$_{91}$Pa	$_{92}$U	$_{93}$Np	$_{94}$Pu	$_{95}$Am	$_{96}$Cm	$_{97}$Bk	$_{98}$Cf
	$_{67}$Ho	$_{68}$Er	$_{69}$Tm	$_{70}$Yb	$_{71}$Lu					
	$_{99}$Es	$_{100}$Fm	$_{101}$Md	$_{102}$No	$_{103}$Lw					

Caracteristica principală a acestor două serii este completarea păturilor electronice interne *f*. Dar aceasta nu înseamnă că ele au aceeaşi configuraţie de valenţă aşa cum de fapt apare în tabelul 2, pentru starea fundamentală.

Tabelul 2

Element	Configuraţia electronică	Element	Configuraţia electronică
$_{89}$Ac	$6d7s^2$	$_{57}$La	$5d6s^2$
$_{90}$Th	$6d^27s^2$	$_{58}$Ce	$4f5d6s^2$
$_{91}$Pa	$5f^26d7s^2$	$_{59}$Pr	$4f^36s^2$
$_{92}$U	$5f^36d7s^2$	$_{60}$Nd	$4f^46s^2$
$_{93}$Np	$5f^46d7s^2$	$_{61}$Pm	$4f^56s^2$
$_{94}$Pu	$5f^67s^2$	$_{62}$Sm	$4f^66s^2$
$_{95}$Am	$5f^77s^2$	$_{63}$Eu	$4f^76s^2$
$_{96}$Cm	$5f^76d7s^2$	$_{64}$Gd	$4f^75d6s^2$
$_{97}$Bk	($5f^86d7s^2$ sau $5f^97s^2$)	$_{65}$Tb	$4f^96s^2$
$_{98}$Cf	($5f^{10}7s^2$)	$_{66}$Dy	$4f^{10}6s^2$
$_{99}$Es	($5f^{11}7s^2$)	$_{67}$Ho	$4f^{11}6s^2$
$_{100}$Fm	($5f^{12}7s^2$)	$_{68}$Er	$4f^{12}6s^2$
$_{101}$Md	($5f^{13}7s^2$)	$_{69}$Tm	$4f^{13}6s^2$
$_{102}$No	($5f^{14}7s^2$)	$_{70}$Yb	$4f^{14}6s^2$
$_{103}$Lw	($5f^{14}6d7s^2$)	$_{71}$Lu	$4f^{14}5d6s^2$

Proprietăţile comune ale actinidelor sînt următoarele:

— formează cationi trivalenţi care dau ioni complecşi şi chelaţi organici;

— formează fluoruri şi oxalaţi insolubili;

— formează săruri solubile de azotați, cloruri, perclorați, sulfuri, sulfați.

Cu toată asemănarea existentă între lantanide și actinide, comportarea la oxidare și reducere diferă mult. Actinidele de la începutul seriei se oxidează ușor la stări superioare de valență dar cele situate spre sfîrșit se aseamănă mai mult cu lantanidele corespunzătoare.

1.2. PROPRIETĂȚILE CHIMICE ALE ACTINIDELOR

O explicare aprofundată a proprietăților chimice este implicit legată de configurația electronică. S-a amintit mai înainte că în unele cazuri electronii completează păturile exterioare înaintea celor interioare. Completarea ulterioară a păturilor interioare se face la elementele de tranziție. Astfel se reamintește că în prima serie se completează $3d$ abia după completarea orbitalilor $4s$. În ce privește lantanidele, s-a văzut că acestea sînt elemente de tranziție internă. Completarea cu electroni a orbitalilor $4f$ are loc după completarea orbitalilor $5s$, $5p$ si $6s$. Seria actinidelor formează o altă serie de „tranziție" în care se completează orbitalii $5f$, orbitalii $6s$, $6p$ și $7s$ fiind ocupați. Electronii intră și în orbitalii $6d$ la începutul seriei, electronii $5f$ și $6d$ avînd energii foarte apropiate. La începutul seriei, nivelul $5f$ posedă o energie mai mare decît $6d$ dar treptat, cu creșterea lui Z, energia lui $5f$ scade și atinge valori chiar sub a lui $6d$. Din tabelul 2 se remarcă faptul că începînd cu Pu configurațiile electronice ale actinidelor sînt similare cu ale lantanidelor corespunzătoare. Actinidele de la începutul seriei posedă și electroni d în starea fundamentală. Energia de legătură redusă a acestor electroni explică ușurința cu care elementele amintite se oxidează (începutul seriei) din starea trivalentă pozitivă la stări superioare. Elementele de la mijlocul seriei se aseamănă mai mult prin electronii $5f$ cu lantanidele iar proprietățile chimice nu mai sînt influențate de surplusul de electroni ecranați $5f$. Tabelul 2 indică configurațiile electronice pentru atomii actinidelor și lantanidelor în stare gazoasă. Configurațiile presupuse sînt reprezentate în paranteză. Pentru lantanide se adaugă 14 electroni $4f$ începînd cu Ce iar pentru actinide tot 14 electroni $5f$ începînd cu Pa (formal Th) și terminînd cu Lw cu $Z = 103$.

Configurațiile electronice $5f^7$ și $4f^7$ (completarea păturilor f la jumătate) la Cm și Gd sînt foarte stabile și duc la ioni 3+. Elementul următor va pierde cu ușurință un electron și formează configurația f^7 iar Tb și Bk se oxidează de la starea 3+ la 4+. În schimb Eu situat înaintea Gd și mai puțin Sm favorizează structura $4f^7$ cu o stare de valență stabilă 2+. O situație asemănătoare apare la configurația f^{14} cu Yb stabil în starea 2+. Extrapolînd această comportare la $_{102}$No se presupune că va poseda o stare 2+. După completarea păturilor $5f$ se poate ușor emite supoziția că la următoarele elemente (transactinidele) electronii vor intra în pă-

tura $6d$, apoi în $7p$ iar realizarea structurii de gaz nobil se termină la elementul 118. Transactinidele se caracterizează însă printr-o instabilitate nucleară pronunțată astfel că studiul lor este foarte dificil.

Urmărind din nou tabelul 2 se poate trage imediat concluzia că asemănarea între cele două configurații electronice (actinide-lantanide) va duce desigur la asemănări în comportarea chimică. Metodele chimice identice aplicate în cazul acestor două serii de elemente sînt deci o confirmare a analogiei compușilor chimici. Cu toate că aceste elemente formează ioni 3+ capacitatea lor de oxidare diferă și uneori apreciabil. Astfel în seria actinidelor Th și Pa nu dau ioni 3+ iar U, Np, Pu se oxidează cu ușurință la stări superioare de valență. Deosebirea fundamentală între actinide și lantanide constă tocmai în capacitatea de oxidare mult mai mare a celor dintîi. Oxidarea actinidelor se face diferit de la un element la altul. Stările de valență se caracterizează printr-o stabilitate diferită de la un element la altul și totodată pentru același element în medii apoase diferite. Uraniul este un exemplu tipic al acestei comportări. U III este stabil numai sub formă de ioni complecși. Stabilitatea stării 3+ crește cu numărul atomic al elementului. Stările superioare de valență există în săruri solide ca UF_6 dar în soluție sînt prezente numai forme oxigenate ca: PaO_2^+, UO_2^{++}, NpO_2^{++} etc. Speciile amintite sînt hidratate. Stabilitatea stărilor superioare de oxidare scade începînd de la U și totodată raza ionică pentru o stare dată scade cu creșterea lui Z. Această completare prezentă și la lantanide este denumită contracția actinidelor iar efectul este datorat completării treptate a păturii f. Ecranarea datorită completării acestei pături este neglijabilă iar creșterea lui Z va duce la mărirea sarcinii nucleare. În consecință va crește potențialul de ionizare astfel că la elementele cu $Z > 95$ va fi foarte dificilă obținerea unei stări de valență peste 3+. Stările de valență ale actinidelor de la începutul seriei sînt redate în tabelul 3.

Tabelul 3

Numărul atomic	Elementul	Stări de valență în soluție				
90	Toriul		IV			
91	Protactiniul		IV	V		
92	Uraniul	III	IV	V	VI	
93	Neptuniul	III	IV	V	VI	VII
94	Plutoniul	III	IV	V	VI	VII
95	Americiul	III	IV	V	VI	
96	Curiul	III				

Rolul potențialelor redox va fi discutat în alt capitol. Stabilitatea stărilor de valență este calitativ redată în tabelul 4.

Tabelul 4

Starea de oxidare	III	IV	V	VI
Toriul		stabil		
Protactiniul		oxidat cu aer	stabil	
Uraniul	oxidat cu aer	stabil oxidat lent	disproporţionează	stabil se reduce uşor
Neptuniul			stabil	
Plutoniul	stabil uşor oxidat	stabil în acid concentrat	disproporţionează	stabil se reduce uşor
Americiul	stabil		disproporţionează	reduce cu radiaţii

Starea IV poate fi stabilizată prin formarea ionilor complecşi. Din tabel se remarcă faptul că reacţiile M^{3+}—M^{4+} şi MO_2^+—MO_2^{++} sînt uşor reversibile în prezenţa unor agenţi de oxidare sau reducere cu schimb de un electron. Reacţiile în care intervin doi electroni nu sînt reversibile: M^{3+}—MO_2^+, M^{3+}—MO_2^{++}, M^{4+}—MO_2^{++} datorită dificultăţii de a rupe legătura metal-oxigen.

O altă comportare interesantă, caracteristică UO_2^+, Pu^{4+}, PuO_2^+, AmO_5^+, este disproporţionarea, adică procesul în care are loc autooxidarea şi reducerea. La Pu există chiar posibilitatea prezenţei în soluţie acidă a patru stări de valenţă.

O caracteristică importantă a actinidelor este capacitatea lor de a hidroliza. În starea trivalentă hidroliza este neglijabilă însă în stările superioare este apreciabilă şi este influenţată de sarcina şi dimensiunea ionilor. Procesul este intens în cazul ionilor tetravalenţi. La Pu hidroliza are loc chiar şi în soluţii acide de 0,1 M rezultînd în final specii polimerizate coloidale greu reversibile. Actinidele în starea hexavalentă hidrolizează de asemenea, iar produsele de polimerizare ale Pu ating masa moleculară de peste 10^{10}. Hidroliza este un caz particular al capacităţii de complexare. Sensul acestor procese pentru stări de valenţă diferite este redat mai jos:



$$M^{4+} > MO_2^{++} > M^{3+} > MO_2^+ .$$

Începînd de la U ionii M^{4+} şi M^{3+} hidrolizează cu atît mai uşor cu cît Z este mai mare dar pentru MO_2^+ şi MO_2^{++} procesul este invers. Hidroliza Pa V este atît de pronunţată încît ionii simpli există numai în prezenţa unui puternic agent de complexare ca F^-. Formarea complecşilor este de asemenea afectată de sarcina şi mărimea ionului. Starea trivalentă este complexată slab. În starea tetravalentă se formează multe specii complexe, cel mai reprezentativ caz fiind cel al Pu IV.

Ionul MO_2^+ prezintă o capacitate moderată la complexare. Capacitatea de complexare a anionilor monovalenţi este următoarea:

fluorură > azotat > clorură > perclorat

pentru cei divalenţi:

carbonat > oxalat > sulfat.

Complecşii formaţi cu anonii divalenţi sînt mai stabili. Dacă se compară stabilitatea complecşilor actinidelor cu a lantanidelor se constată că primii sînt mai stabili. Actinidele formează un mare număr de complecşi cu liganzi organici care apoi sînt solubili în solvenţi nepolari.Comportarea amintită joacă un rol deosebit fiind aplicată la scară industrială la separarea actinidelor. Stabilitatea complecşilor este dependentă de starea de valenţă. Extracţia cu solvent a unui complex în stare de valenţă 3+ (trinitrat) — complex slab — este redusă dar tetranitraţii şi mai ales hexanitraţii oxiionilor sînt puternic extraşi.

Solubilitatea compuşilor actinidelor diferă mult cu starea de valenţă. Numărul de complecşi care se formează cu liganzii acizi este redus spre deosebire de elementele de tranziţie *d*. Anionii care precipită actinidele din soluţie apoasă se dau în tabelul 5.

Tabelul 5

MX_3	MX_4	MOX_2	MO_2X_2
OH^- F^- CO_3^{2-} $C_2O_4^{2-}$	OH^- F^- IO_3^- $C_2O_4^{2-}$ PO_4^{3-} $Fe(CN)_6^{4-}$	OH^-	OH^- (uranaţi)

1.3. COMPUŞII SOLIZI

Actinidele sînt metale electropozitive ca şi lantanidele. În timp ce la lantanide raza atomică scade în general treptat de la La la Gd, cu excepţia Eu care are doi electroni accesibili legăturii metalice, comparabil cu trei faţă de celelalte (excepţie Yb), la actinide acest parametru nu indică o comportare similară. De la Ac la U raza ionică scade mult astfel că asemănarea este mai mare cu metalele tranziţionale *d* şi de aici se poate face presupunerea că existenţa electronilor 5*f* ar fi incertă. Pe de altă parte raza atomică este mai mică decît la lantanide însă raza ionică în care metalul este trivalent este mai mare. Comportarea este explicabilă prin prezenţa a mai mult de trei electroni pentru legătura metalică. Între U-Pu raza atomică este aproximativ constantă, apoi creşte brusc avînd valori mai apropiate de lantanide.

O caracteristică a actinidelor metale este polimorfismul întîlnit mai ales la elementele de la începutul seriei.

Metalul se obține prin electroliza sărurilor topite sau reducerea unei halogenuri cu un metal electropozitiv (Ca, Mg).

Structura cristalină a Pa, U, Np, Pu diferă de a lantanidelor, asemănarea începînd doar de la Am.

Compușii binari cu C, N, Si s-au preparat în vederea utilizării lor în scopuri nucleare. Dintre compușii actinidelor de mare importanță se menționează: UF_6, NpF_6, PuF_6 care sînt volatili, primul fiind folosit ca materie primă pentru separarea ^{235}U la scară industrială. PuF_6 este o substanță extrem de activă, reacționînd chiar cu gazele nobile, ca de ex. cu Xe, rezultînd $Xe^+PuF_6^-$.

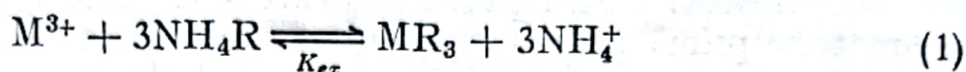
Compușii actinidelor sînt în general structural identici (izostructurali). În unele cazuri (UBr_3, $NpBr_3$, $PuBr_3$, $AmBr_3$) are loc o schimbare de structură cu creșterea lui Z ca urmare a contracției razei ionice. Contracția actinidelor (similară cu a lantanidelor) este caracteristică ionilor trivalenți și tetravalenți.

1.4. COMPORTAREA ACTINIDELOR ÎN SOLUȚIE

S-a văzut că actinidele de la începutul seriei prezintă o tendință de a trece cu ușurință dintr-o stare de valență în alta, stabilitate mai mare avînd stările superioare de valență. Prin această comportare ele se deosebesc de lantanide. Începînd însă de la Am și mai ales Cm, stabilitatea ionului este mai mare în starea trivalentă, asemănarea cu lantanidele fiind astfel mai pronunțată. Singura excepție o prezintă No care se pare că este mai stabil în starea 2+. Am, Bk și Cf pot fi totuși prezente și la stări superioare de oxidare, stabilă fiind starea trivalentă. Amănunte asupra acestei comportări se vor da mai departe. În cazul actinidelor trivalente, scăderea razei ionice cu creșterea lui Z va duce la o ușoară variație în comportarea chimică, proprietate folosită pentru a se efectua separarea lor. Din această variație apare o diferență în bazicitatea cationului și de aici în afinitatea lui pentru speciile prezente în soluții. Actinidele, la fel ca lantanidele trivalente, au raza ionică mai mare decît cea a elementelor d de tranziție (trivalente). Micșorarea razei ionice cu Z va duce la scăderea bazicității ionului și deci actinidele trivalente vor suferi o ușoară modificare în capacitatea lor de complexare, cu cît ionul este mai mic va fi mai puternic complexat.

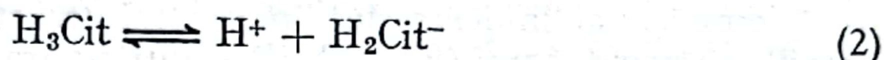
În procesele chimice de separare a actinidelor se vor putea deci folosi metode similare cu cele întîlnite la lantanide, cu singura deosebire că primele sînt radioactive și uneori se vor lua precauții speciale. În procesele de precipitare cînd actinidele sînt prezente la scară trasoare se adaugă frecvent un purtător neizotopic pentru a se evita comportarea lor coloidală (depuneri pe pereți, fire de praf etc.). În alte variante purtătorul nu este necesar. Totuși datorită asemănării dintre actinide,

separarea lor prin procedeele chimice obişnuite nu este posibilă. Actinidele, ca şi lantanidele în forma trivalentă, în vederea separării sînt trecute pe o coloană cu răşină cationică. După absorbţia la vîrful coloanei se trece la etapa de eluţie folosind un agent de complexare. Dintre aceştia EDTA, citratul, lactatul, alfa-hidroxiizobutiratul (toate de amoniu) sînt foarte eficace la intervale de *p*H bine stabilite. În cazul citratului de amoniu eluent au loc procesele care urmează. În primul rînd ionul trivalent este reţinut pe răşină, procesul find caracterizat prin o constantă de schimb. La echilibru are loc schimbul:



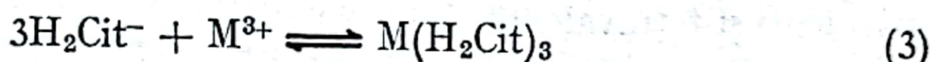
$$M^{3+} + 3NH_4R \underset{K_{ex}}{\rightleftharpoons} MR_3 + 3NH_4^+ \qquad (1)$$

Agentul de complexare acidul citric se disociază astfel:



$$H_3Cit \rightleftharpoons H^+ + H_2Cit^- \qquad (2)$$

reacţia (2) caracterizîndu-se prin constanta de disociere K_{dis}. Ionul metalic este complexat de acidul citric:



$$3H_2Cit^- + M^{3+} \rightleftharpoons M(H_2Cit)_3 \qquad (3)$$

unde intervine constanta K_{comp}. În practică interesează coeficientul de distribuţie φ a repartiţiei lui M^{3+} între cele două faze:

$$\varphi = \frac{[MR_3]}{[M(H_2Cit)_3]} \qquad (4)$$

În final se obţine:

$$\varphi = \frac{K_{ex}K_{comp}}{K_{dis}^3} \cdot \left(\frac{[NH_4R]}{[NH_4^+]}\right)^3 \left(\frac{[H^+]}{[H_3Cit]}\right)^3 \qquad (5)$$

Distribuţia lui M^{3+} poate fi controlată variind concentraţia sării de amoniu, a acidului citric sau a *p*H-ului soluţiei. În general se preferă a se acţiona asupra *p*H-ului, controlul fiind mai simplu şi mai riguros. Răşina frecvent întîlnită este Dowex 50 (cationică). În afară de acidul citric s-au mai folosit şi alţi eluenţi, trebuie precizat că lactatul şi hidroxiizobutiratul sînt se pare cei mai eficace. Într-un astfel de experiment s-a dizolvat un amestec de actinide în două picături de HCl 0,05 M şi s-au depus pe o coloniţă umplută cu Dovex 50 în forma NH_4^+. Eluţia se face la 87°C (coloana fiind prevăzută cu manta) cu lactat de amoniu 0,4 M la *p*H = 4,2. Fiecare picătură din eluat a fost colectată separat pe tăviţe iar punerea în evidenţă a elementelor s-a făcut prin spectrometrie α. Elementele grele s-au eluat în primul rînd indicînd că stabilitatea complecşilor cu lactatul de amoniu creşte regulat cu Z. Un eluent şi mai eficace este α-hidroxiizobutiratul de amoniu care realizează separarea în aceeaşi ordine ca şi lactatul. Rezultatele obţinute apar în fig. 1.1.

Pentru lantanide s-a efectuat o separare asemănătoare iar fig. 1.2 arată că ordinea eluţiei este similară cu cea de la actinide.

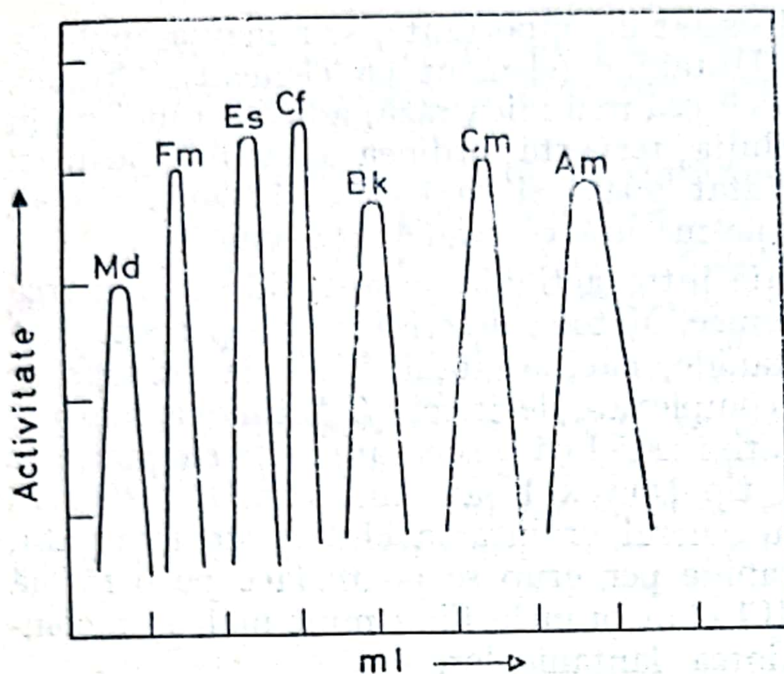


Fig. 1.1. Eluția actinidelor.

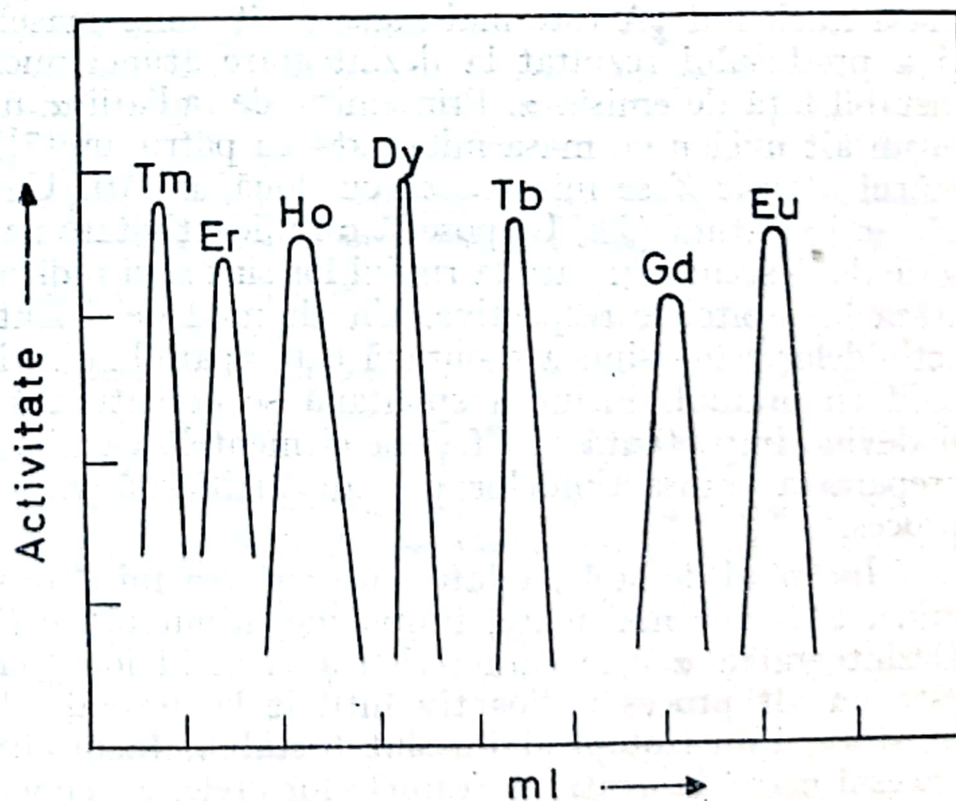


Fig. 1.2. Eluția lantanidelor.

Din aceste două figuri, deosebit de importante, se remarcă analogia care există între actinide și lantanide (element cu element). Ordinea eluției este inversă lui Z, ionii cu cea mai mică rază, adică cei mai puțin bazici, sînt eluați primii. Eluția respectă ordinea crescîndă a razei ionice. Dar raza ionului hidratat poate și ea explica ordinea eluției, căci raza de hidratare crește pe măsură ce scade raza ionică.

Comparînd ordinea la eluție între actinide și lantanide se remarcă analogia configurațiilor electronice. Metoda descrisă nu va permite însă separarea actinidelor de lantanide, căci orbitalii $5f$ de la primele se leagă mai ușor în procesul de complexare decît cei $4f$. Actinidele mai pot însă forma ioni complecși negativi astfel că o separare între ele mai este posibilă cu rășini anionice de tip Dowex 1 sau Amberlit IRA 400. În această ultimă alternativă în general ordinea la eluție este inversată. Separarea actinidelor de lantanide per grup se poate face pe o rășină cationică eluînd cu 13,3 M HCl cînd primele fiind mult mai ușor complexate sînt îndepărtate înaintea lantanidelor.

1.5. PROPRIETĂȚI NUCLEARE

Spre deosebire de lantanide care sînt stabile, actinidele se caracterizează prin faptul că toate elementele seriei posedă o instabilitate nucleară pronunțată. Acest lucru se poate pune în evidență prin radiațiile nucleare care se emit ca urmare a instabilității nucleare respectiv elementele din această serie sînt radioactive. Comportarea descrisă este o consecință a numărului mare de nucleoni care formează nucleul. Dacă masa nucleului $_{Z}A$ este mai mare decît suma maselor nucleului de He și a produsului rezultat la dezintegrare atunci nuclidul respectiv este instabil față de emisia α. Prin emisie de radiații α, nucleul părinte trece în un alt nucleu cu masa micșorată cu patru unități (de masă), iar numărul atomic Z se micșorează cu două unități. Unele actinide care se găsesc în natură (Th, U) posedă o radioactivitate naturală și trec într-o serie de descendenți care la rîndul lor sînt și ei radioactivi așa cum se va arăta la capitolele respective. Un alt mod de dezintegrare caracteristic actinidelor este fisiunea spontană care apare la o serie de elemente începînd cu uraniul. Fisiunea spontană se accentuează cu creșterea lui Z și devine importantă la Cf și la elementele care urmează. Probabil că prepararea transactinidelor pe cale artificială va fi limitată de acest proces.

Începînd de la U, odată cu creșterea lui Z probabilitatea dezintegrării α devine mai mare, timpul de înjumătățire ($T_{1/2}$) micșorîndu-se. Dezintegrarea α este caracteristică elementelor grele. Dezintegrarea β este un alt proces radioactiv întîlnit la actinide dar nu este specific acestora. Unii izotopi ai Pu sînt β stabili. Instabilitatea β provine din excesul mare de neutroni ai nucleelor grele. Se cunoaște din sistematica

dezintegrării α sau β că în urma acestor procese nucleele rezultate pot să rămînă încă excitate iar dezactivarea la nivelul fundamental se face prin tranziţii γ.

O importanţă deosebită prezintă unii izotopi ai actinidelor ca: ^{233}U, ^{235}U, ^{239}Pu prin proprietatea ce o au de a fisiona sub acţiunea neutronilor lenţi. Dintre cei trei izotopi amintiţi doar ^{235}U se află în natură iar ceilalţi sînt produşi în reactorul nuclear. Secţiunile eficace la fisiune sînt: 588, 550 şi 739 b (b = barn = 10^{-24} cm^2).

Pornind de la proprietăţile descrise, unii autori propun o subdiviziune a seriei actinidelor. Astfel se consideră că într-o subserie ar intra toate elementele care au valenţe diferite 3+ ... 6+ şi au denumit-o uranide (U, Np, Pu, Am) iar cealaltă subserie ar include elementele trivalente, începînd cu Cm — şi deci ar lua numele de curide.

BIBLIOGRAFIE

1. J. A. KITCHENER „Ion Exchange Resins", Methuen, London, 1957
2. J. J. KATZ, G. T. SEABORG, „The Chemistry of the Actinide Elements", Methuen, London, 1957
3. F. BUNUS, „Chimie nucleară", Editura Ştiinţifică, Bucureşti, 1976
4. K. W. BAGNALL, „The Actinide Elements", Elsevier, Amsterdam, 1972
5. F. S. MARTIN, G. L. MILES, „Chemical Processing of Nuclear Fuels", Butterworths, London, 1958
6. S. TATARU, „Uraniul", Editura Ştiinţifică, Bucureşti, 1968
7. S. G. THOMPSON, B. HARVEY, S. CHOPPIN, G. SEABORG, *J. American Chem. Soc.*, **76**, 6229, (1954)
8. F. BUNUS, *Radiochimica Acta*, **15**, 118 (1971)
9. K. W. BAGNALL, „Lanthanides and Actinides", Butterworths, London, 1972
10. A. H. W. ATEN, „Actinide Reviews" I, Elsevier, 1968.
11. W. MÜLLER, H. BLANK, Edit. „Heavy Elements Properties", North Holland 1976
12. S. G. THOMPSON, A. GHIORSO, G. T. SEABORG, *Phys. Rev.*, **77**, 838 (1950)
13. G. T. SEABORG, „Man Made Transuranium Elements", Prentice Hall Inc. Englewood Cliffs, New York, 1963
14. F. T. BUNUS, V. DOMOCOS, P. DUMITRESCU, *J. of Inorg. and Nucl. Chemistry*, **40**, 117 (1978)
15. GMELIN Handbuch der Anorganischen Chemie, Band 21, Transurane D 2 Springer, Berlin 1975
16. A. N. MURIN, V. D. NEFEDOV, V. P. SVEDOV, „Radiochimia şi chimia proceselor nucleare", Editura Tehnică, Bucureşti, 1963
17. E. K. HYDE, I. PERLMAN, G. T. SEABORG, „The Nuclear Properties of the Heavy Elements", II, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1964
18. P. PASCAL, „Nouveau Traité de Chimie Minerale", XV, Mason, Paris, 1962
19. W. SEELMANN-EGGBERT, G. PFENNIG, H. MUNZEL, „Nuklidkarte", Der Bundesminister für Wissenschaftliche Forschung, Bonn, 1972

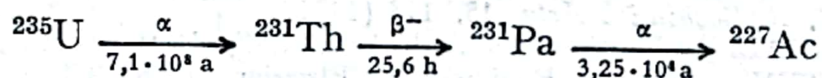
Capitolul 2

ACTINIU

Elementul cunoscut sub denumirea de actiniu se pare că a fost descoperit în 1899 de Debierne însă există și alte păreri, o dată mai certă fiind considerată 1902 iar autorul Giesel.

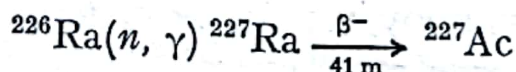
2.1. OBȚINEREA ELEMENTULUI

Actiniul este cunoscut sub forma unor izotopi, fie naturali fie artificiali. Unul dintre acești izotopi este ^{227}Ac care se află în natură în concentrații extrem de mici în minereurile de uraniu, fiind un descendent radioactiv al ^{235}U. Timpul său de înjumătățire este de 21,8 a. Separarea lui de minereurile de uraniu este extrem de dificilă și mult mai ușoară este producerea lui pe cale artificială. Prin dezintegrarea ^{235}U se ajunge la ^{227}Ac astfel:



$$^{235}U \xrightarrow[7,1\cdot10^8\ a]{\alpha} {}^{231}Th \xrightarrow[25,6\ h]{\beta^-} {}^{231}Pa \xrightarrow[3,25\cdot10^4\ a]{\alpha} {}^{227}Ac$$

Actiniul fiind foarte asemănător cu PR, care pot fi prezente în astfel de minereuri, separarea lui chimică este și mai mult complicată. Se preferă separarea ^{231}Pa care odată obținut se folosește ca sursă de ^{227}Ac. Viteza de dezintegrare este însă foarte mică. Actualmente acest izotop se obține relativ simplu prin iradierea ^{226}Ra în reactorul nuclear în flux intens de neutroni:



$$^{226}Ra(n, \gamma)\,{}^{227}Ra \xrightarrow[41\ m]{\beta^-} {}^{227}Ac$$

În ultimul caz separarea chimică nu prezintă probleme deoarece se face numai pentru Ra și eventual unii descendenți și ^{227}Ac. Metodele aplicate în astfel de separări pornesc de la extracția cu solvenți sau schimbul ionic.

Dintre izotopii actiniului se cunosc următorii: ^{221}Ac(1 s, α), ^{222}Ac(4,2 s, α), ^{223}Ac(2,2 m, α), ^{224}Ac(2,9 h, α, CE, γ), ^{225}Ac(10 d, α, γ), ^{226}Ac(29 h, β^-, CE, γ), ^{227}Ac(21,8 a, α, β^-, γ), ^{228}Ac(6,13 h, β^-, γ),

^{229}Ac(66 m, β^-), ^{230}Ac(1 m, β^-), ^{231}Ac(7,5 m, β^-, γ). În paranteză se redau $T_{1/2}$ exprimat în unități de timp s, h, d, a etc. și emisia radioactivă.

În procesul recuperării uraniului din minereuri, cum se va vedea în capitolele următoare, actiniul fiind trivalent ca și lantanul iar razele lor ionice fiind asemănătoare se vor găsi împreună. Separarea lor este foarte dificilă iar procedeele folosite în trecut ca precipitarea fracționată cu NH_4OH a hidroxizilor este astăzi neutilizată. Metodele actuale pornesc de la schimbul ionic așa cum s-a descris la separarea actinidelor și lantanidelor trivalente între ele. Alteori, prealabil schimbului ionic, ^{227}Ac la scară trasoare în prezența altor impurități este coprecipitat pe La purtător ca LaF_3. În acest fel se separă de Pa. Toriul se poate eventual separa prin precipitare cu tiosulfat iar Ra se trece în soluție cu NH_4OH. Totuși se preferă fie schimbul ionic fie extracția cu solvenți. În cazul extracției cu solvenți se întrebuințează TTA care cu Ac formează un chelat extras în cloroform sau benzen. Se știe că valoarea constantei de distribuție este afectată de *p*H sau de concentrația reactivului permițînd obținerea unei separări selective. Dependența de *p*H duce pentru fiecare caz (element) la o serie de sigmoide iar din reprezentarea lor se stabilesc condițiile optime de lucru în care se poate separa componenta pură. Această comportare este caracteristică chelaților, în cazul de față cu TTA. În varianta cu schimbători de ioni se folosește Dowex 50 care permite separarea Ra, Ac cît și a descendenților. Th^{4+}, Ac^{3+} ca și o parte din elementele divalente sînt reținute din soluția acidă. Eluentul este constituit dintr-o soluție acidă de concentrație variabilă. În continuare în varianta folosirii La purtător separarea de acesta se face pe rășina amintită iar eluentul este o soluție de citrat care permite o mare selectivitate ca urmare a variației *p*H cînd constantele de distribuție ale La și Ac (trivalente) diferă. Ac III este reținut mai puternic. Dacă este obținut pe cale artificială în reactorul nuclear din ^{226}Ra, atunci separarea se poate face cu TTA din soluție apoasă la *p*H aproape neutru iar Ac III extras este apoi stripat cu 6 M HCl. O purificare se poate face prin extracții-reextracții repetate, schimb ionic iar în final este precipitat ca oxalat. Schimbul ionic este și aici eficace deoarece în absența PR se pot imagina scheme simple de separare.

2.2. PROPRIETĂȚI CHIMICE

Actiniul metalic se obține din reducerea AcF_3 cu vapori de Li. Temperatura de topire a metalului este de cca 1050°C iar cea de fierbere 3300°C. Structura aparține geometriei de cub cu fețe centrate și este asemănător cu La ca rază ionică, culoare etc. Metalul ca și La este foarte reactiv în contact cu aerul, iar oxidul format îl protejează de oxidarea completă. Actiniul ca și La formează fluoruri, hidroxizi, oxalați și fosfați insolubili în apă. Avînd configurații electronice asemănătoare,

ionul Ac^{3+} este mai bazic decît La^{3+} deci primul este mai puternic absorbit pe rășină.

AcF_3 folosit la obținerea metalului se prepară la 700°C din acțiunea HF asupra Ac_2O_3 sau se mai poate precipita din soluție cu o fluorură. Structura fluorurii, similară cu a LaF_3, este hexagonală.

Deoarece prin proprietățile sale se aseamănă foarte mult cu PR trivalente s-a considerat capul seriei celei de a doua grupe de PR.

Compușii actiniului. Dintre halogenuri s-a amintit trifluorura care este stabilă la încălzire iar procesul pirohidrolizei are loc doar la 1 000°C cu NH_3 și vapori de apă cînd trece în AcOF.

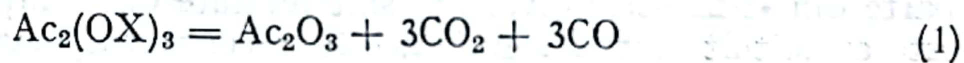
$AcCl_3$ se prepară din $Ac(OH)_3$ cu CCl_4 la 950°C cînd se obține un produs de simetrie hexagonală ca UCl_3 în care atomul de Ac este înconjurat de 9 atomi de Cl. Produsul obținut este higroscopic și prin hidroliză parțială trece în AcOCl.

$AcBr_3$ se prepară la 750°C din Ac_2O_3 și $AlBr_3$. Tribromura este higroscopică și foarte solubilă în apă.

AcI_3 rezultă din Ac_2O_3 și NH_4I la 550°C și este foarte solubilă în apă.

Dintre oxihalogenuri se amintesc: AcOF, AcOCl, AcOBr.

Se cunoaște un oxid de formulă Ac_2O_3 care se obține prin descompunerea oxalatului:



$$Ac_2(OX)_3 = Ac_2O_3 + 3CO_2 + 3CO \qquad (1)$$

Ac_2O_3 are o structură tip La cu simetrie hexagonală.

Sulfura s-a preparat pornind de la Ac_2O_3 cu $H_2S + CS_2$ la 1 100°C.

Din soluție apoasă conținînd Ac^{3+} se precipită cu fosfat monosodic un fosfat de formulă $AcPO_4$ $0{,}5H_2O$.

Oxalatul Ac III de formulă $Ac_2(OX)_3xH_2O$ se prepară din o soluție de Ac^{3+} în acid formic la 90°C introducînd dimetiloxalat care prin hidroliză produce ionul oxalat necesar.

BIBLIOGRAFIE

1. F. S. MARTIN, G. L. MILES, „Chemical Processing of Nuclear Fuels", Butterworths, London, 1958
2. A. N. MURIN, V. D. NEFEDOV, V. P. SVEDOV, „Radiochimia și chimia proceselor nucleare", Editura Tehnică, București, 1963
3. G. FRIEDLANDER, J. W. KENNEDY, „Nuclear and Radiochemistry", J. Wiley, New York, 1960
4. H. M. LEVI, „Einführung in die Kernverfahrenstechnik", II Hahn-Meitner Institut für Kernforschung, Berlin, 1973.
5. K. W. BAGNALL, „The Actinide Elements", Elsevier, Amsterdam, 1972

6. J. J. KATZ, G. T. SEABORG, „Chemistry of the Actinide Elements", Methuen, London, 1957
7. F. BUNUS, „Chimie nucleară", Editura Ştiinţifică, Bucureşti, 1976.
8. J. G. STITES, M. L. SALUTSKY, B. D. STONE, *J. American Chem. Soc.*, **77**, 237 (1949)
9. S. FRIED, F. HAGEMANN, W. H. ZACHARIASEN, *J. American Chem. Soc.*, **78**, 771, (1950)
10. D. BUTTERFIELD, R. WOOLATT, *J. of Inorg. and Nuclear Chemistry*, **30**, 801, (1968)
11. W. SEELMANN-EGGEBERT, G. PFENNIG, H. MUNZEL, „Nuklidkarte", Der Bundesminister für Wissenschaftliche Forschung, Bonn, 1968
12. K. W. BAGNALL, „Lanthanides and Actinides", Butterworths, London, 1972
13. A. H. W. ATEN, „Actinide Reviews", I Elsevier, Amsterdam, 1968
14. F. HAGEMAN, *J. American Chem. Soc.*, **72**, 768 (1950)

Capitolul 3

TORIU

Toriul a fost descoperit în 1928 de Berzelius într-un minereu norvegian. Inițial a fost utilizat în lămpile cu gaz (bec Auer) însă importanța lui apare mult mai tîrziu odată cu descoperirea calității sale de a fi un element fertil. Această comportare se datorează faptului că la bombardarea lui cu neutroni lenți captează unul din ei și prin două procese de dezintegrare β^- succesive trece în ^{233}U care este un material fisionabil. Toriul se găsește în natură sub forma unui singur izotop ^{232}Th (abundență 100%) dar acesta este radioactiv avînd un timp de înjumătățire de $1,39 \cdot 10^{10}$ a și formează capul unei serii radioactive naturale. Ca urmare va fi însoțit în natură de o serie de descendenți radioactivi în cantități foarte mici. Astfel ^{230}Th provine de la dezintegrarea ^{238}U care însoțește Th în natură.

3.1. INTRODUCERE

Toriul are numărul atomic $Z = 90$ și face parte din seria actinidelor însă spre deosebire de celelalte elemente din aceeași grupă este întotdeauna tetravalent. Structura sa electronică este $6d^27s^2$ și este asemănător cu Ce din seria lantanidelor care de asemenea este tetravalent. Comportarea sa este asemănătoare cu a lantanidelor formînd azotați și cloruri solubile iar hidroxidul, oxalatul, fluorura, fosfatul sînt insolubile.

Actualmente dezvoltarea energeticii nucleare se bazează pe două cicluri combustibile; uraniu-plutoniu și toriu-uraniu. Materialele fisionabile sînt: ^{235}U care se găsește în natură și care predomină, ^{239}Pu care se obține artificial în reactorul nuclear din ^{238}U iar ^{233}U prin aceeași metodă dar pornind de la ^{232}Th. Deoarece ^{235}U care este izotopul natural al U cu o abundență de 0,725% se va consuma rapid, se pune desigur problema folosirii atît a ^{239}Pu într-o primă etapă apoi a ^{233}U în următoarea. Acesta din urmă mai prezintă și alte avantaje care-l fac interesant, ca posibilitatea folosirii lui în reactori cu neutroni rapizi, obținerea

lui în cantități apreciabile. În prezent se pune tot mai stringent problema întrebuințării Th ca material fertil pentru producerea ^{233}U fisionabil datorită creșterii vertiginoase a costului uraniului precum și resurselor existente de Th.

3.2. RĂSPÎNDIREA TORIULUI ÎN NATURĂ

Cu toate că prospectările miniere nu au fost încă epuizate, după diverse date existente se aproximează că resursele certe de Th ar fi comparabile cu cele ale U respectiv cca. $2 \cdot 10^6$ t ThO_2. Sursele suplimentare se estimează la $2 \cdot 10^6$ t ThO_2. În alte estimări se susține că rezervele de Th ar depăși pe cele de U de cîteva ori.

Cele mai importante rezerve cunoscute se află în India, Brazilia, Africa de Sud, Canada, SUA, Egipt etc.

Mineralele de Th sînt de două feluri: magmatice primare și sedimentare secundare. Sursa principală de Th pînă în prezent a fost monazitul, un fosfat de Th și PR. Monazitul conține următoarele elemente principale exprimate ca oxizi, a căror concentrație variază în limitele date în Tabelul 1.

Tabelul 1

Constituent	Concentrație %
ThO_2	3—9
U_3O_8	0,1—0,5
$(PR)_2O_3$	40—60
P_2O_5	20—27
Fe_2O_3	0,3—5
SiO_2	1—8

Monazitul provenit din roca sfărîmată de apă și vînt este antrenat și treptat depunerile pot suferi o separare gravitațională. În final se va găsi în nisipurile aluvionare, în special în depunerile situate la gurile rîurilor, estuare, plaje etc. Conținutul fracțiunilor grele predomină în cazul unor depozite, putînd ajunge la 95% iar alteori conținutul în monazit este de 1—2%.

Nisipurile aluvionare din India și Brazilia conțin resurse mari de monazit. În Africa de Sud se află sub formă de depozite fine de rocă conținînd feldspați și cuarț. Aici cantitatea de monazit este de 20%. Monazitul are culoarea galbenă-brun roșu. În general conținutul în ThO_2 nu depășește 10% iar PR care predomină sînt cele ușoare (La, Ce, didymium) care reprezintă 90% din totalul lor. În cazul cînd concentrația ThO_2 scade, conținutul în PR poate să rămînă neschimbat dar crește cantitatea elementelor străine. Din PR ușoare de care s-a vorbit (cerice) continutul pentru o clasă tipică de monazit ar fi următorul: La 23%, Ce 45%, Pr, Nd 25%, Sm 3% iar grupa ytricelor (Y și restul lantanidelor) cca 2—3%.

Un alt mineral este thoritul, un silicat de toriu. Acesta conţine uneori U în cantităţi mari cînd poartă denumirea de uranothorit.

Torogumitul este un silicat ca şi thoritul însă o grupă SiO_2 este înlocuită cu 4 OH.

Un mineral impurificat de prezenţa uraniului este uranothorianitul unde Th se află ca ThO_2.

Alte minerale complexe care conţin Th sînt: branneritul — un titanat de U, Th, V, Ca etc. şi thucholitul conţinînd în afară de U-Th şi substanţe organice.

3.3. PROPRIETĂŢI NUCLEARE

Aşa cum s-a arătat, toriul se află în natură sub forma unui singur izotop care este radioactiv cu viaţă lungă. Prin dezintegrarea ^{232}Th se emit radiaţii α trecînd în alt element ^{228}Ra (5, 7 a) care la rîndul său este

Th 90	232 Th 1,39 10^{10} a		228 Th 1,9 a		
Ac 89	α ↓	228 Ac 6,3 h β	α ↓		
Ra 88	228 Ra 5,7 a β		224 Ra 3,64 d		
Fr 87			α ↓		
Rn 86			220 Rn 55,5 s		
At 85			α ↓	216 At 3.10^{-4} s	
Po 84			216 Po 0,15 s β	α ↓	212 Po 3.10^{-7} s
Bi 83			α ↓	212 Bi 60,5 min β	α ↓
Pb 82			212 Pb 10,6 h β	α ↓	208 Pb stabil
Ti 81				208 Ti 3,1 min β	

Fig. 3.1. Seria toriului.

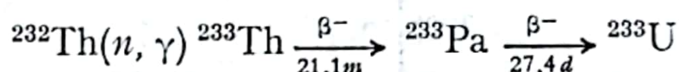
şi el radioactiv emiţînd radiaţii β^- trece în ^{228}Ac. Acesta din urmă se dezintegrează şi el rezultînd o serie radioactivă naturală al cărui cap este ^{232}Th. Schema de dezintegrare a seriei menţionate este redată în fig. 3.1.

Din figură se remarcă o multiplicitate de 4 pentru numărul de masă astfel că seria Th este denumită seria $4n$. Timpul de înjumătățire foarte mare al capului seriei explică prezența sa în natură.

^{232}Th mai poate rezulta prin emisia α a ^{236}U însă are $T_{1/2} = 2{,}4 \cdot 10^7$ a (1/100 din viața Pămîntului) astfel că această schemă nu permite existența sa în natură. Pe cale artificială s-au obținut nuclizi care aparțin seriei $4n$ ca: ^{240}Pu, ^{236}Pu, ^{232}U.

Din figură se remarcă faptul că trecînd printr-o serie de descendenți radioactivi, sfîrșitul acestei familii este dat de ^{208}Pb stabil și care va însoți mineralele de Th în natură.

Introdus în reactorul nuclear ^{232}Th captează neutroni lenți ducînd la următoarele procese nucleare:



$$^{232}\text{Th}(n, \gamma)\, ^{233}\text{Th} \xrightarrow[21,1m]{\beta^-} {}^{233}\text{Pa} \xrightarrow[27,4\,d]{\beta^-} {}^{233}\text{U}$$

Prin captura unui neutron lent și emisia unei cuante gamma ^{232}Th trece în ^{233}Th care prin emisie β^- duce la ^{233}Pa. În final prin dezintegrare β^- și acesta trece în ^{233}U fisionabil. Spre deosebire de ^{235}U fisionabil care se găsește în natură acesta din urmă este produs pe cale artificială, la fel ca și ^{239}Pu.

Prin faptul că ^{232}Th se găsește în natură în cantități cel puțin echivalente cu uraniul și fiind un material fertil ca și ^{238}U prezintă un interes mare pentru energetica nucleară. ^{232}Th introdus în reactorul nuclear, în afară de reacția menționată, poate duce la alte procese nucleare reprezentate în fig. 3.2.

În schemă se descriu reacțiile nucleare de tip (n, γ), $(n, 2n)$, modul de dezintegrare cu tipul de radiație emis, $T_{1/2}$, precum și secțiunea eficace (probabilitatea procesului) exprimată în b.

Ciclul combustibil uraniu-plutoniu este practic unicul aplicat la scară mare. Pentru motivele deja discutate ciclul toriu- ^{233}U devine foarte important. Obținerea pe cale artificială *(breeding)* a materialelor fisionabile ^{239}Pu și ^{233}U, în reactorii nucleari, pornind de la cele două surse fertile ^{238}U și ^{232}Th va deveni necesară pe măsură ce ^{235}U se va consuma. Pentru ciclul combustibil ^{232}Th/^{233}U toriul folosit ca material fertil este foarte potrivit, se pare, pentru reactorii de temperatură înaltă răciți cu gaz (HTR). Dar utilizarea ciclului cu Th presupune separarea ^{233}U și reintroducerea lui ca material fisionabil. Apare deci necesitatea unui procedeu chimic de retratare care în prezent este fezabil dar experiență și competiție mult mai mare o prezintă ciclul uraniu-plutoniu. Comparativ cu ultimul ciclu unde există o experiență avansată, primul prezintă încă costuri prohibitive în ce privește reciclarea. Introducerea toriului în energetica nucleară ar mări mult durata rezervelor de combustibil nuclear iar acest factor va juca un rol hotărîtor într-un viitor apropiat. Trebuie însă să se țină seama că odată cu introducerea reactorilor cu neutroni rapizi (FBR) pe bază de ^{239}Pu, consumul de uraniu

(minereu) va scădea simțitor ca urmare a rezervelor enorme existente de uraniu epuizat, care va fi reintrodus ca material fertil.

Introducerea Th în reactori moderați cu apă (LWR) este posibilă, însă ar fi de dorit să apară concomitent centrale nucleare bazate pe reactorii cu neutroni rapizi FBR. Toriul poate fi folosit și în reactorii FBR.

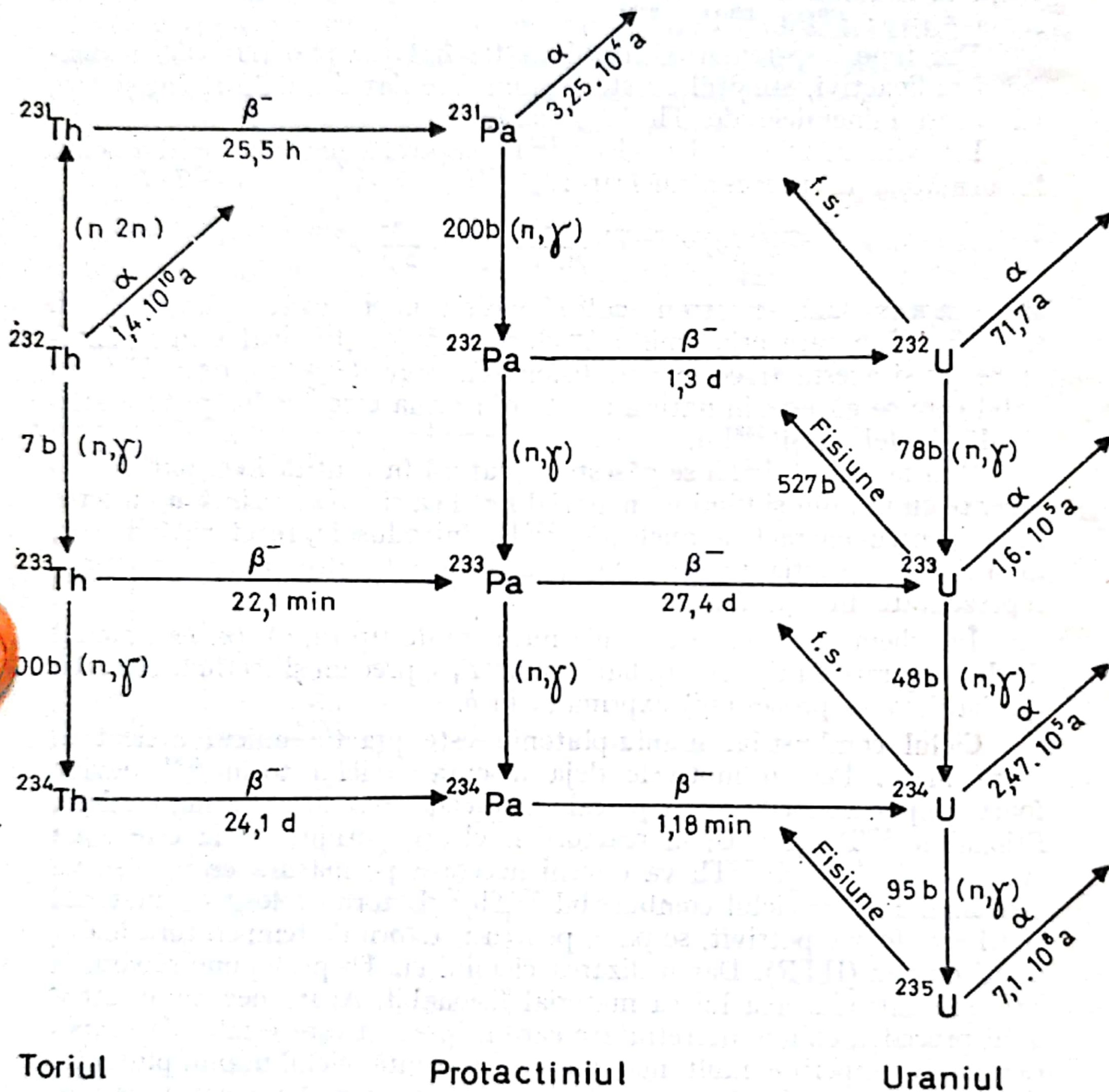


Fig. 3.2. Reacțiile nucleare ale toriului în reactorul nuclear.

^{233}U utilizat într-un reactor termic are factor de conversie mai bun, dar ciclul U-Pu are o economie de neutroni mai bună. Cu toate acestea introducerea Th/^{233}U este fezabilă atît în reactori HTR cît și în cei care folosesc apa grea moderator (HWR) de tip CANDU. Se

(minereu) va scădea simţitor ca urmare a rezervelor enorme existente de uraniu epuizat, care va fi reintrodus ca material fertil.

Introducerea Th în reactori moderaţi cu apă (LWR) este posibilă, însă ar fi de dorit să apară concomitent centrale nucleare bazate pe reactorii cu neutroni rapizi FBR. Toriul poate fi folosit şi în reactorii FBR.

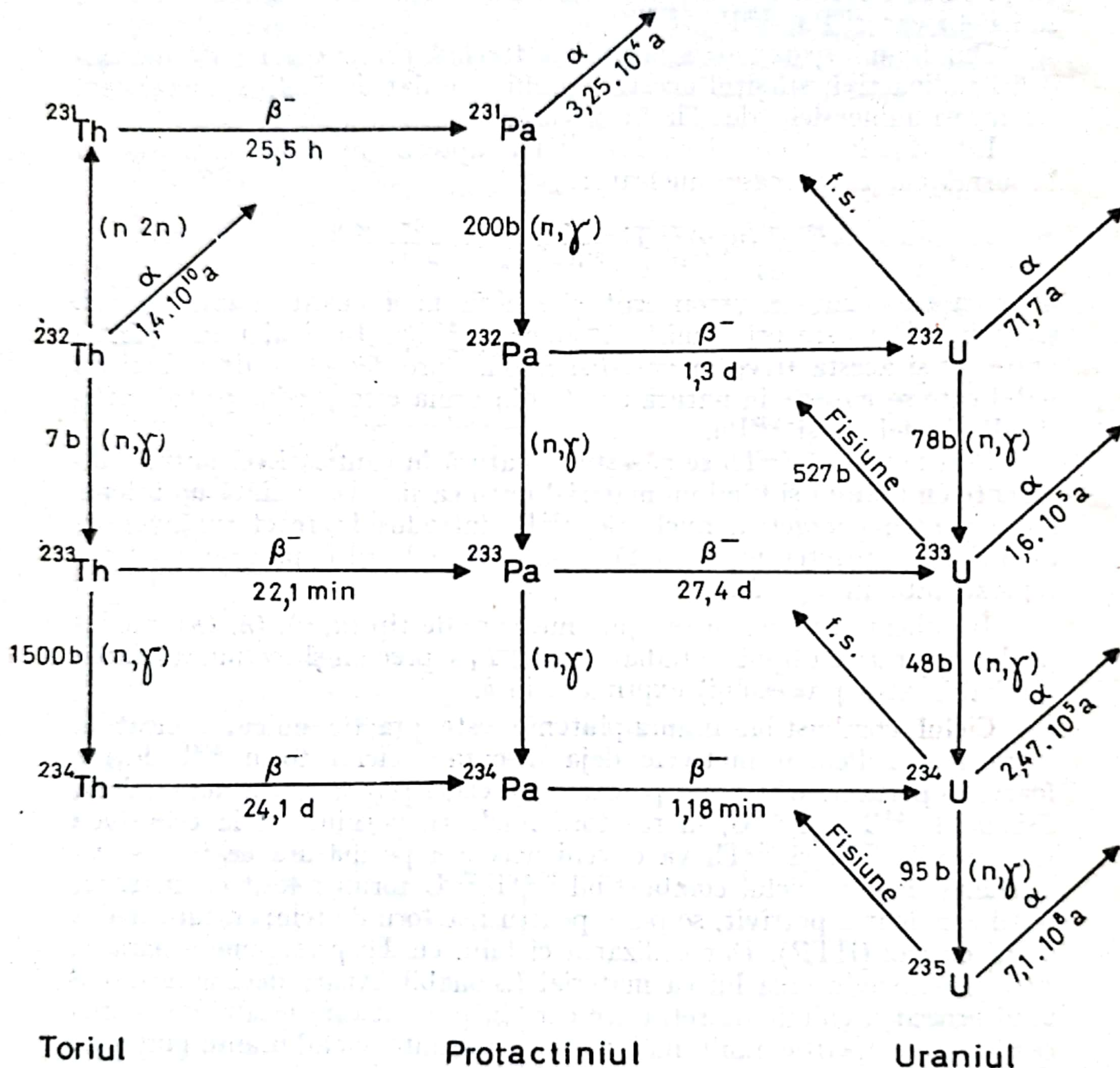


Fig. 3.2. Reacţiile nucleare ale toriului în reactorul nuclear.

^{233}U utilizat într-un reactor termic are factor de conversie mai bun, dar ciclul U-Pu are o economie de neutroni mai bună. Cu toate acestea introducerea Th/^{233}U este fezabilă atît în reactori HTR cît şi în cei care folosesc apa grea moderator (HWR) de tip CANDU. Se

ştie că factorul de conversie în reactori (termici) cu Th poate depăşi valoarea unu în timp ce la U acest lucru are loc numai în reactori rapizi. Un avantaj al ciclului Th/U se pare că este cantitatea mai redusă de deşeuri radioactive, α emiţătoare de viaţă lungă. Chimia uraniului care se recirculă este mai bine cunoscută şi mai puţin complicată decît a plutoniului.

Mai există însă argumente în plus privind introducerea ^{233}U de anumită concentraţie care ar reduce factorul de risc privind obţinerea de arme nucleare.

Studiile actuale au permis să se tragă concluzii favorabile introducerii ciclului Th în reactori cu apă uşoară (LWR) sau grea (HWR), modificările necesare în această variantă ar fi minore.

Ciclul Th/^{233}U prezintă o dificultate legată de existenţa ^{232}U şi ^{228}Th, ultimul emiţînd radiaţii γ dure necesită precauţii suplimentare în manipulări.

3.4. PRELUCRAREA MINEREURILOR DE TORIU

Toriul se obţine în special din monazit dar se mai poate extrage şi din celelalte minerale menţionate iar în Canada rezultă la prelucrarea minereurilor care conţin uraniu şi toriu. S-a mai arătat că monazitul se află împreună cu alte fracţiuni grele în nisipurile aluvionare de unde este valorificat prin dragare cu aspirare. Monazitul este apoi separat de celelalte minerale prin diverse alte metode. În prima etapă are loc o preconcentrare. Astfel se folosesc metode gravitaţionale, mase vibrante, concentratoare conice, spirale etc. În final se ajunge la o fracţiune grea de 90%.

Următoarea etapă realizează separarea minereurilor între ele folosind metode pe cale uscată. Concentratul se usucă la 100—150°C în uscătoare rotative apoi se aplică metode electrostatice sau electromagnetice. Fracţiunea conducătoare de electricitate este separată de celelalte în care se află şi monazitul. Acesta din urmă se purifică cu separatoare magnetice şi mese umede. În final se obţine un monazit aproape pur.

Tratamentul chimic

Actualmente solubilizarea Th din monazit se face prin două metode chimice: atac alcalin cu NaOH şi atac sulfuric. Există desigur şi alte metode, unele la scară pilot, altele aplicabile la scară industrială ca procedeul clorurării, dar în practică doar primele două şi-au găsit o largă răspîndire.

a) **Atacul alcalin cu NaOH**

În cadrul acestei metode se prezintă două variante. În prima din ele monazitul se macină pe cale uscată (300 mesh) și apoi se introduce în vase de reacție împreună cu NaOH de 60—75% în mare exces. Reacția are loc la 150—170°C timp de 4 ore, soluția menținîndu-se la concentrație constantă. Vasele de reacție se pot construi din oțel obișnuit. După terminarea reacției se adaugă apă și se lasă 12—15 h pentru decantare. Soluția conținînd Na_3PO_4 + NaOH este îndepărtată. Pulpa se filtrează iar turta de hidroxizi se spală. Soluția este lăsată pentru cristalizarea Na_3PO_4 apoi corectată se recirculă. Turta de hidroxizi este supusă unui tratament cu HCl cînd PR sînt parțial dizolvate iar Th și U rămîn neatacate. După filtrare se adaugă HCl suplimentar pentru dizolvarea turtei rămase. Din această ultimă soluție Th este precipitat cu H_2SO_4 1:1 sub formă de sulfat. Soluția rămasă este tratată cu HF + NaF cînd precipită fluorurile de Th și PR ca și de U care nu au fost separate prin procedeele menționate. $Th(SO_4)_2$ este tratat cu NaOH și transformat iarăși în hidroxid. Repetarea operațiilor cu trecerea prin sulfat etc. duce la o puritate mărită. $Th(SO_4)_2$ este transformat în carbonat bazic cu amoniac și carbonat de amoniu. Acesta este apoi dizolvat în HNO_3 și trecut la forma de $Th(NO_3)_4$.

Un alt procedeu pornește de la un atac similar cu NaOH în autoclave care lucrează sub presiune și la temperatura de 180°C. După terminarea reacției are loc o filtrare cu spălare a turtei obținute. Soluția de Na_3PO_4 + NaOH este astfel separată, se evaporă, fosfatul cristalizează iar soluția de NaOH corectată se recirculă. O variantă constă în a dizolva turta în HCl de 37% urmată de adăugarea NaOH sau NH_4OH la $pH = 6$. Întreaga cantitate de Th și U precipită și numai 3% PR. Prin mărirea *p*H precipită restul PR. Precipitatul de Th și U se dizolvă în HNO_3 iar separarea se face cu TBP în kerosen.

După obținerea $Th(NO_3)_4$ în final se poate trece la forma de oxalat precipitat.

Revenind la turta tratată cu HCl procesul se poate face treptat cînd se obțin $PRCl_3$ sau se mai poate efectua o precipitare controlată a sulfaților de PR. În ultima alternativă turta suferă un atac cu H_2SO_4 iar cu ajutorul NH_4OH se precipită hidroxidul de Th. O parte din PR sînt și ele antrenate dar o spălare cu HCl va duce la îndepărtarea lor. Diverse variante ca precipitarea unui sulfat din soluție puternic acidă va duce la o purificare mai avansată.

O variantă aplicată la scară industrială efectuează atacul la 150°C cu NaOH la presiune atmosferică. După terminarea reacției și diluție cu apă are loc o filtrare care separă Na_3PO_4 + NaOH. Amestecul de hidroxizi sub formă de turtă spălată urmează a fi supus unui tratament de separare a elementelor în funcție de variația *p*H. Turta se trece sub formă de pulpă și se introduce HCl pînă la $pH = 3{,}5$ cînd Th iese din

soluție odată cu U dacă și acesta este prezent. În soluție se vor afla lantanidele sub formă de cloruri. Turta de Th se spală cu HCl diluat pentru o recuperare mai avansată a clorurilor. Radiul se va găsi în aceste soluții și va putea fi eliminat prin precipitare cu $BaCl_2$ și sulfat de lantanide. Dacă Ca se află în cantități mari, este necesar un tratament suplimentar pentru a-l elimina, înainte de a se face separarea pe bază de *p*H.

În cazul cînd monazitul este mai refractar se pot efectua topituri cu NaOH la temperaturi mari, însă atunci apar alte dificultăți legate de faptul că din reacție rezultă oxizi care sînt foarte greu atacați de acizii minerali.

b) **Prelucrarea acidă**

Caracteristica cea mai importantă a acestui procedeu constă în posibilitatea tratării atît a monazitului aluvionar cît și al celui de rocă și spre deosebire de atacul alcalin nu necesită o măcinare fină. Roca monazitică din Africa de Sud este tratată prin acest procedeu. Literatura descrie diverse variante ale procedeului. Atacul cu acid sulfuric în exces se face la o temperatură de 150—200°C. În acest fel Th și PR trec în sulfați, iar P_2O_5 în H_3PO_4. De obicei reacția are loc în vase de fontă prevăzute cu agitare. Introducerea monazitului nemăcinat necesită o perioadă de timp pînă cînd începe reacția cu acidul concentrat introdus. Reacția inițială decurge violent și se degajă thoron și heliu care produc spumare. Reacția este exotermă iar temperatura depășește 200°C. În final masa devine vîscoasă. Monazitul aluvionar reacționează mai violent decît cel din rocă. Timpul de reacție este de ordinul a 2—4 ore. Final se adaugă apă rece și se evită temperaturi de peste 45°C cînd precipită sulfații. Începînd de la acest stadiu se aplică diverse variante. În una din ele soluția de sulfați este tratată cu amoniac (precipitare fracționată) cînd U, Th și PR sînt precipitate. La $pH = 1$ precipită 99% Th și 5% PR. Pentru $pH = 2{,}3$ precipită PR. Restul de PR ca și U precipită la $pH = 6$. Selectivitatea nu este totuși prea bună și atunci se preferă precipitarea oxalaților de Th și PR. Oxalații se filtrează, se spală, se usucă și se calcinează la forma de oxizi care se dizolvă în HNO_3. Din mediu azotic separarea Th și PR se face cu ajutorul TBP în kerosen aplicînd principiul extracției cu solvenți.

O proprietate caracteristică PR este capacitatea lor de a da sulfați dubli care se pot separa foarte ușor. Astfel introducînd în soluția de mai sus Na_2SO_4 precipită acest tip de sulfați permițînd separarea PR de Th.

O altă metodă pornește de la soluția inițială de sulfați obținută la digestie și se bazează pe comportarea diferită a sulfaților la diverse diluții și în prezența H_3PO_4. La acidități reduse precipită $Th_3(PO_4)_4$ și $PRPO_4$ dar mărind puțin aciditatea, Th este menținut ca fosfat care precipită însă PR trec în soluție ca sulfați în prezența $H_2SO_4 + H_3PO_4$. La acidități și mai mari, toate elementele de mai sus trec în soluție. La

concentraţii mari în H_2SO_4 precipită $PR_2(SO_4)_3$, iar Th rămîne în soluţie. Aşadar variind condiţiile de lucru, de aciditate, se poate efectua o bună separare între Th şi PR. Într-o schemă tehnologică de acest fel, după terminarea reacţiei şi obţinerea masei de sulfaţi se introduce apă. Procesul se conduce de aşa manieră ca soluţia să conţină sulfaţi PR iar Th ca fosfat este filtrat şi spălat. Acesta din urmă este apoi solubilizat cu ajutorul H_2SO_4 dar din proces rămîne un reziduu care antrenează Ra ca sulfat, care va fi astfel eliminat. Soluţia conţinînd Th trece la un stadiu de precipitare cu acid oxalic sau HF depunîndu-se respectiv oxalatul sau fluorura, ca produse finale care apoi se purifică. Soluţia acidă conţinînd PR este trecută la precipitare cu Na_2SO_4 cînd se separă sulfaţii dubli de Na şi PR de compoziţie $2Ln_2(SO_4)_3 3Na_2SO_4 2H_2O$. Sulfaţii rezultaţi se transformă cu NaOH în hidroxizi iar după filtrare şi spălare se aduc în soluţie cu HCl sub forma $PRCl_3$. În continuare se mai poate efectua o eventuală purificare de Th antrenat. Aşadar o serie de operaţii se întîlnesc de la o schemă la alta. Există desigur şi alte variante aplicate, în funcţie de materia primă utilizată.

c) Alte procedee

Metoda clorurării. Metoda clorurării s-a aplicat la obţinerea PR din bastnasite însă procedeul ar fi utilizabil şi la monazite. În această alternativă monazitul măcinat căruia i se adaugă un liant este adus sub forma de brichete care sînt clorurate într-un cuptor, introducînd clor gazos la temperatura de 1 200°C. Clorurile obţinute se separă în funcţie de volatilitatea lor astfel că $PRCl_3$ se găsesc împreună cu clorurile metalelor alcalino-pămîntoase (nevolatile). Produsele volatile conţin $ThCl_4$.

Procedeul francez. Procedeul descris, aplicat minereurilor de uranothorianit, constă în dizolvarea lor în HNO_3 conc. Separarea U şi Th se face apoi prin extracţie cu solvenţi, respectiv TBP în kerosen. Toriul se precipită ca oxalat, pentru o mai bună purificare, apoi se trece la hidroxid cu NaOH şi în final se aduce din nou la forma de azotat.

Soluţia de la atacul sulfuric al minereurilor de thorit este trecută la un tratament similar de extracţie cu solvenţi cu ajutorul aminelor.

În cazul unui atac nitric se poate aplica extracţia cu solvenţi folosind ca extractant TBP în kerosen.

Aşadar soluţiile sulfurice ale Th se pretează extracţiei cu amine, deoarece sînt prezente speciile anionice. În aceste condiţii numai Th este extras iar PR rămîn în soluţie. Ultimele pot fi apoi recuperate prin precipitare ca sulfaţi dubli. Toriul se poate stripa din faza organică (amină în kerosen) cu o soluţie de carbonat de amoniu. Totuşi s-a constatat că aminele folosite nu sînt destul de selective, aşa că Th obţinut este şi el impurificat.

Minereurile canadiene sînt prelucrate pentru valorificarea uraniului, însă acestea conțin și toriu ca uronothorit. În procesul de prelucrare acidă (sulfuric) uraniul este solubilizat cu un randament de peste 95% iar toriul 40—60%. În mediu sulfuric, la anumite concentrații în acid, ambele elemente se află sub forma speciilor anionice care vor fi recuperate pe rășini de acest gen. În același timp mai sînt reținute și unele impurități ca Fe, V, Al, Ti etc. O eluție parțial selectivă în ce privește Th și U este posibilă însă ambele fracțiuni se obțin impurificate. O separare a Th din soluțiile obținute se preferă să se efectueze prin extracția cu solvenți. Aminele primare și secundare au fost utilizate cu succes la separarea Th. Avantajul utilizării aminelor (în acest caz) constă atît în selectivitate cît și în faptul că Fe III nu este extras. Striparea fazei organice (reextracția) se face cu acid azotic cînd amina se reformează iar Th trece în faza apoasă ca azotat. Extracția cu amine presupune o aciditate ridicată a fazei apoase, cînd pe de altă parte, echilibrul este deplasat spre specii anionice. Totuși o cantitate mică de Fe III este și ea extrasă împreună cu alte elemente, acestea pot însă fi parțial sau total eliminate printr-o spălare (scrub) prealabilă stripării. Striparea se face cu diverși reactivi (acizi, carbonat de amoniu, azotat etc.). Din soluția de strip se poate precipita Th ca sulfat, oxalat, fluorură, la o puritate care poate atinge 96%.

Extractoarele folosite sînt de tip mixer-settler (agitare-liniștire) sau coloane cu pulsații care realizează procesul în trepte în contracurent așa cum se va descrie mai tîrziu (Capitolul Uraniul).

În afară de amine se mai folosește un extractant complet diferit. Dacă amina era un schimbător de ioni de tip anionic în acest caz este vorba de un schimbător de tip cationic. Unul dintre cationiții lichizi întîlnit cel mai frecvent este tipul de ester organofosforic monoacid. Din această clasă esterul di(2-etil-hexil) fosfat este larg răspîndit atît pentru stabilitatea, rezistența și eficacitatea sa cît și pentru faptul că este accesibil în cantități mari la prețuri convenabile. Capacitatea lui de extracție este afectată însă de aciditatea mediului și anume scade cu creșterea acesteia. Pe de altă parte H_3PO_4, un puternic complexant, formează specii în faza apoasă și de aici o competiție pentru ionii extractibili. Esterul este utilizat într-un diluent organic care de obicei este kerosenul.

Pentru soluțiile conținînd Th este necesară reducerea prealabilă a Fe III la Fe II pentru a evita extragerea lui împreună cu Th. Fe II este neextractibil. În procesul extracției, eliminarea impurităților se face printr-o spălare cu reactivi potriviți înainte de stripare. Striparea se face cu carbonat sau un acid de concentrații 2—6 *N*.

Din soluția de strip, Th se precipită sub diverse forme: fluorură, oxalat, sulfat, hidroxid etc.

Minereurile de la Blind River, după prelucrarea acidă sulfurică și trecerea Th în soluție sînt tratate cu amine.

3.5. OBȚINEREA TORIULUI DE PURITATE NUCLEARĂ

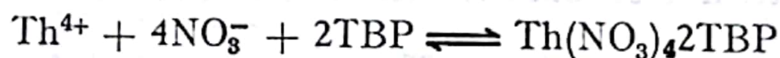
Procedeele de prelucrare și solubilizare a Th duc în final la un compus chimic mai mult sau mai puțin pur. În vederea folosirii Th în scopuri nucleare este însă necesară obținerea unui compus chimic foarte pur (puritate nucleară). În special este necesară eliminarea completă a PR, Gd, B, Cd, Mn etc., care au secțiuni eficace de captură pentru neutronii termici, foarte mari. Astfel PR prezintă valori enorme în ce privește acest parametru, or prezența lor într-un combustibil nuclear afectează fluxul de neutroni reducîndu-l dramatic pînă la eventuala oprire a reactorului.

Din cele discutate anterior, produsele obținute ale Th vor conține desigur și PR căci, așa cum s-a văzut, monazitul este sursa principală a acestor elemente. Așadar se pune problema eliminării PR din fracțiunea Th și obținerea acestuia din urmă sub forma unui compus chimic pur. Procedeele care realizează acest deziderat sînt bazate pe principiul extracției cu solvenți organici. Teoria procesului va fi descrisă într-un capitol următor. Dintre extractanții folosiți la scară industrială se amintesc TBP (tri-*n*-butil fosfat), esterul di (2-etil-hexil fosfat) HDEHP, aminele cu catenă lungă iar diluentul frecvent întîlnit este kerosenul. Dintre extractanții menționați cel mai răspîndit pare a fi TBP în kerosen.

În afară de metodele amintite există desigur și altele clasice însă acestea din urmă nu ating nici eficacitatea la separare și nici simplitatea unui procedeu continuu.

3.5.1. EXTRACȚIA CU SOLVENȚI

Extractantul folosit în tehnologia Th care s-a impus la scară industrială este TBP. Densitatea lui fiind foarte apropiată de a apei este utilizat așa cum s-a arătat într-un diluent organic, kerosenul, fracțiunea de hidrocarburi care distilă între 180—220°C. Toriul este extras din soluție apoasă azotică în care se află sub forma de azotat. Reacția care are loc este dată mai jos:



$$Th^{4+} + 4NO_3^- + 2TBP \rightleftharpoons Th(NO_3)_4 2TBP$$

Așadar Th este extras sub forma unui compus neionizat, azotatul, de care se leagă două molecule TBP pentru a asigura astfel numărul de coordinație 6. Mărirea concentrației NO_3^- va favoriza extracția respectiv și concentrația HNO_3. Acesta din urmă nu trebuie însă să depășească anumite valori deoarece este și el extras și va micșora astfel grupele accesibile de TBP. Înlocuirea parțială a HNO_3 cu un azotat va mări și mai mult coeficienții de extracție. Extractantul are în general concentrația de 40% TBP. În cursul procesului se va căuta ca faza organică să nu se satureze cu Th căci atunci apar dificultăți legate

de separarea fazelor. Restul azotaților elementelor prezente pot desigur afecta coeficientul de distribuție al Th (concentrația Th în faza organică/concentrația Th în faza apoasă la echilibru). Chiar la concentrații mari în lantanide eficacitatea extracției nu variază semnificativ deoarece aceste elemente nu sînt extrase în condițiile de lucru.

Sursa inițială de materie primă a fost monazitul iar final Th s-a adus la diverse forme ca: sulfat, oxalat, hidroxid care urmează a fi transformate în azotat. Hidroxidul se pretează cel mai bine atacului cu HNO_3 dar în final este prezent și H_3PO_4. Acesta din urmă este un complexant puternic ducînd la specii în care Th^{4+} nu va mai avea coeficienți mari de distribuție. La concentrații mari în fosfat extracția Th scade simțitor. Pentru a elimina acest efect se vor introduce ioni de Fe^{3+} sau Al^{3+} care complexează fosfatul mai puternic și în acest fel eliberează Th^{4+} pentru a forma specia neutră $Th(NO_3)_4$ extractibilă. În acest scop se introduc cantități apreciabile de Fe III (150 g/l) ca azotat. Uraniul dacă este prezent este extras chiar mai bine decît Th iar Ce IV extractibil se reduce cu H_2O_2 la Ce III. Procesul are loc în extractoare în contracurent de tip mixer-settler sau coloane cu pulsații. Ultimele sînt mai eficiente dar mai dificil de condus, însă prezintă avantajul că suspensiile solide nu interferează în proces în timp ce la mixer-settler se separă la interfață și creează dificultăți. TBP-ul se poate degrada după o utilizare îndelungată însă există procedee simple de regenerare prin spălare cu soluție de Na_2CO_3 care elimină esterii acizi produși ai hidrolizei. Faza organică după saturare cu Th a extras impurități și va trece la secția de spălare (scrub). Aparatura necesară constă din extractoare similare așezate în baterie. În această secție se introduc soluții potrivite care reextrag impuritățile nedorite trecîndu-le în faza apoasă fără a afecta Th. Astfel U este reextras cu o soluție de Na_2CO_3 dar în prealabil o altă soluție de scrub compusă din 4M HNO_3 va elimina PR din faza organică. În final extractantul va conține doar Th iar acesta va fi reextras cu o soluție apoasă (strip) eventual slab acidă.

În India se pornește de la hidrocarbonat obținut la atacul monazitei iar soluția nitrică alimentează bateria de mixere-settlere în care se utilizează 40% TBP. În alte procedee se folosesc două concentrații de TBP de 10 și respectiv 40%. În primul caz se extrage U iar în al doilea Th.

În Brazilia turta de hidroxid se dizolvă în HNO_3 iar extracția se face cu 40% TBP în varsol diluent. Toriul este stripat prin precipitare ca sulfat.

Pe o scară mai redusă se folosesc esterii acizi organo-fosforici de tipul celui amintit, HDEHP, care realizează o purificare avansată. Acesta fiind un schimbător cationic aciditatea micșorează extracția iar H_3PO_4 deranjează pentru motivul amintit. În schimb aminele folosite în acest scop sînt eficace la acidități mari. Dintre aminele cu catenă lungă s-a folosit primene-ul.

3.5.2. PROCESE PRIN PRECIPITARE

În afară de extracţia cu solvenţi care realizează dezideratul obţinerii unui compus al Th de mare puritate, s-au mai aplicat şi alte procedee care însă nu duc la o puritate similară. În plus apar o serie de dificultăţi legate de operaţii multiple în vederea separării respectiv eliminării celor două componente de bază: fosfatul şi PR. Desigur mai există şi alte elemente impuritate la concentraţii mai reduse care la rîndul lor urmează a fi separate.

Din cele discutate anterior, în urma prelucrării monazitului rezultă diverse produse dintre care se menţionează: soluţie de sulfaţi, hidroxizi, fosfaţi, carbonaţi etc.

Dintre reacţiile de precipitare cîteva sînt deosebit de utile şi deci se vor menţiona în cele ce urmează.

Precipitarea ca oxalat. Precipitarea ca oxalat este o reacţie bine cunoscută în chimia Th. Procedeul se aplică soluţiilor acide sulfurice care conţin H_3PO_4 ca urmare a dizolvării fosfatului. Precipitarea se face cu acid oxalic (sau oxalat de sodiu) din mediu sulfuric puternic acid cînd se obţine o separare (incompletă) de PR. Acidul fosforic este însă practic eliminat complet. Pentru a obţine o purificare mai avansată procesul se poate repeta, oxalatul este trecut în hidroxid cu NaOH, apoi se atacă cu acid sulfuric şi se precipită cu acid oxalic. Alte scheme sînt de asemenea posibile ca de exemplu dizolvarea hidroxidului în HCl urmată de corectare cu H_2SO_4 1:1 cînd se precipită sulfatul. Precipitatul se poate converti la hidroxid şi se repetă ciclul.

Precipitare ca sulfat. Din o soluţie apoasă de clorură sau azotat se poate cristaliza sulfatul cu ajutorul H_2SO_4 aşa cum s-a mai arătat. În funcţie de condiţiile de lucru se obţin produşi variabili dar se preferă cristalizarea sulfatului cu opt molecule de apă care se separă uşor. Prezenţa ionilor complexanţi măreşte solubilitatea. Atît PR cît şi H_3PO_4 sînt eliminate. În acest caz se pot imagina scheme care realizează o purificare mai avansată. Un tratament cu NaOH cu conversie la hidroxid urmată de redizolvare în H_2SO_4 şi precipitare ca oxalat sau fluorură duce la un produs destul de pur. O purificare mai avansată se face repetînd operaţiile amintite.

Precipitare ca fluorură. Procesul a fost deja discutat şi se pare că realizează o purificare ceva mai avansată decît oxalatul. Precipitarea are loc cu HF în mediu acid, reacţia fiind specifică elimină cea mai mare parte din elementele străine. O purificare mai avansată se face prin conversia la hidroxid şi repetarea procedeului.

Precipitarea cu tiosulfat. Reacţia Th cu tiosulfatul duce la un precipitat care realizează separarea de PR dar nu şi de Ce care interferează dacă nu este redus. Prezenţa fosfatului este de nedorit deoarece interferează cu eficacitatea separării.

Trebuie încă subliniat faptul că procedeele prin precipitare sînt astăzi depășite și rareori aplicate deoarece nu pot nici pe departe concura extracția cu solvenți.

3.6. SCHIMBUL IONIC

Schimbătorii de ioni atît cationici cît și anionici sînt foarte eficace la separarea elementelor între ele. Spedding realizează cu ajutorul rășinilor cationice și a eluenților citrat, lactat etc. separarea PR între ele. Schimbătorii de ioni pot efectua chiar separarea izotopilor aceluiași element. Cu toate acestea, în cazul Th, schimbul ionic nu și-a găsit o aplicare la scară industrială datorită extracției cu solvenți care poate prelucra volume mai mari de soluții într-un timp mai scurt. Nu același lucru este însă valabil pentru U unde schimbul ionic este larg răspîndit la recuperarea lui din soluții acide sau alcaline. Purificarea avansată însă o realizează și aici numai extracția cu solvenți.

Dezavantajul principal în cazul Th constă în faptul că acest element este puternic absorbit pe o rășină cationică iar eluția sa este dificilă. Această comportare ar putea fi folosită la separarea de PR dar cantitatea mare de element face procedeul inaplicabil. Cu ajutorul rășinilor anionice Th poate fi absorbit din mediu sulfuric formînd specii de acest gen în timp ce PR nu sînt reținute deoarece dau naștere la specii cationice.

3.7. OBȚINEREA ThO_2 PENTRU SCOPURI NUCLEARE

Una din metodele frecvent întîlnite la obținerea ThO_2 pornește de la o soluție azotică de $Th(NO_3)_4$ de unde elementul este precipitat ca oxalat. Soluția nitrică conținînd $Th(NO_3)_4$ a fost purificată prin extracție cu solvenți astfel că precipitatul este foarte pur. Oxalatul se filtrează, se spală iar după uscare este calcinat la 800°C cînd se obține ThO_2. Calitatea pulberii de ThO_2 este influențată de condițiile de lucru, de reactivi, de concentrația lor precum și de temperatura de calcinare. Calitatea pulberii joacă un rol important la producerea peleților de densitate mare. Peleții se obțin prin tratamente termice iar densitatea lor este condiționată de mărimea granulei ca și de modul de lucru. Pulberea de ThO_2 se compactează, apoi se sinterizează în cuptoare speciale.

3.8. OBȚINEREA TORIULUI METALIC

Toriul se obține de obicei ca pulbere sau burete metalic din cauza temperaturii sale înalte de topire. La temperatura de lucru poate reacționa puternic cu aerul.

În cele ce urmează se vor discuta procedeele actuale legate de producerea Th metalic.

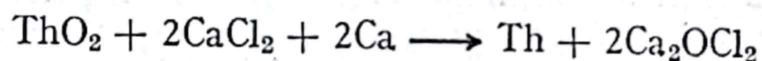
3.8.1. REDUCEREA ThF_4

Reducerea $ThCl_4$ cu un metal alcalin, Ca, Mg, nu au putut concura actualul procedeu care pornește de la ThF_4. Tetrafluorura anhidră folosită astăzi s-a obținut pornind de la ThO_2 tratată cu HF gazos la temperatura de 500°C în aparatură de grafit sau monel. Rezultate satisfăcătoare se obțin numai dacă se întrebuințează ThO_2 provenit de la calcinarea oxalatului sau hidroxidului. ThF_4 se mai produce și pe cale umedă dar într-o formă hidratată. Soluția inițială conține Th ca azotat în care se introduce HF în condiții care asigură o bună filtrabilitate a precipitatului. Dehidratarea tetrafluorurii uscate se face în atmosferă inertă la 350°C pentru a evita hidroliza. Un alt procedeu pornește de la precipitatea sării complexe NH_4ThF_5 care apoi se fluorurează cu CCl_2F_2 la 500°C.

Revenind la procedeul Ames aplicat la scară industrială, reducerea ThF_4 se face cu Ca, Mg sau Zn. Procedeul cel mai răspîndit se pare că folosește Ca metalic ca reducător. În scopul obținerii metalului compact se introduce $ZnCl_2$ (sau ZnF_2) ca booster. Reacția are loc în o bombă la 800°C. Din reacție rezultă un aliaj Th-Zn care apoi suferă un tratament în vid la 1350°C cînd Zn este eliminat iar Th se obține sub formă de burete. Acesta este apoi topit în vid (1900°C) în creuzet de BeO și apoi turnat. Metalul are o puritate de 99,5% Th.

3.8.2. REDUCEREA ThO_2 CU CALCIU

Procesul reducerii ThO_2 cu Ca are loc în prezența $CaCl_2$ adăugat ca flux în mixtură. Reacția decurge sub atmosferă de argon la 1 100°C:



$$ThO_2 + 2CaCl_2 + 2Ca \longrightarrow Th + 2Ca_2OCl_2$$

iar oxiclorura este solubilizată în apă și HCl diluat. În final se face o spălare cu HNO_3 diluat. În aceste condiții metalul obținut are o puritate de peste 99,5%.

3.8.3. ELECTROLIZA SĂRURILOR TOPITE

În general se folosesc $ThCl_4$ sau ThF_4 introduse în creuzete de grafit (anod) iar drept catod se utilizează molibdenul. Variantele existente pot include și alte săruri KCl + NaCl în topitură. Procedeul este destul de complicat. Înlocuirea clorurii cu o fluorură complexă $KThF_5$ a dat rezultate mai bune însă și aici există o serie de dificultăți iar produsul final trebuie spălat de impurități fapt ce complică și mai mult procedeul. O metodă similară s-a aplicat în URSS.

3.8.4. DESCOMPUNEREA TERMICĂ A HALOGENURILOR

Metoda van Arkel-Boer pornește de la descompunerea termică a ThI_4 vapori pe un filament de wolfram încălzit la peste 2 000°C. Toriul de foarte mare puritate se depune pe filament. Acest procedeu este singurul care duce la un metal compact.

3.9. OBȚINEREA COMBUSTIBILULUI PE BAZĂ DE TORIU

Toriul este obținut sub formă pulverulentă sau burete a cărui temperatură înaltă de topire 1800°C și reactivitate necesită materiale speciale (ca BeO) în care se face topirea. Topirea în arc electric duce la dificultăți legate de eliminarea gazului iar prin inducție la impurificări. Astăzi procesul este cel mai bine condus în cuptor cu fascicol electronic. Metalurgia pulberilor este de asemenea aplicată la obținerea formelor dorite. Pulberea de Th metalic se compactează, apoi se introduce în cuptoare sub vid unde se face sinterizarea. Materialul sinterizat poate apoi fi prelucrat mecanic (presare, extrudere la cald etc).

Aliajele de combustibil nuclear ca Th-U sau Th-U-Zr se pot obține prin presare la rece și sinterizare (pulberi) sau topire în arc. Combustibilul sub formă de aliaj turnat în formă se poate apoi coextrude cu teaca protectoare.

ThO_2 folosit în scopuri nucleare se prelucrează pornind de la pulbere care se compactează, granulează, presează în peleți care apoi sînt introduși în cuptorul de sinterizare. După tratamentul termic amintit se trece la faza de prelucrare.

Combustibilul sub formă de carburi de Th și U se obține pornind de la un proces sol-gel (transformarea solului în gel care se usucă și calcinează) urmat de un strat pirolitic de carbon depuse pe particula mică de carbură. Aceste microsfere se introduc în elementul combustibil. Combustibilii ceramici se obțin după o tehnică asemănătoare sol-gel unde în final la calcinare se ajunge la un amestec $ThO_2 + UO_2$.

3.10. RETRATAREA TORIULUI IRADIAT

Așa cum s-a mai discutat, ^{232}Th este un material fertil care introdus în reactorul nuclear va duce la ^{233}U material fisionabil. Se pune deci problema ca după iradierea Th în reactor să se valorifice ^{233}U și eventual alte materiale fisionabile prezente. S-a mai arătat că Th se pretează în reactori de tip HTGR. Combustibilul iradiat scos din un astfel de reactor se arde în pat fluidizat cu alumină după care se dizolvă în reactiv „thorex" (acid azotic 13M în prezență de fluorură 0,04M, NaF). Separarea ^{233}U de ^{232}Th pune totuși probleme legate de prezența ^{232}U care în seria sa de descendenți radioactivi prezintă componente gamma emițătoare foarte dure. După separarea U-Th și PF (produse de fisiune) componentele amintite apar din nou.

După aducerea în soluție se aplică procedeul extracției cu solvenți organici la fel ca la plutoniu. În varianta Th—^{233}U după extracție Th se va depozita un timp de mai mulți ani cînd descendenții gamma duri vor dispare. ^{233}U separat va fi purificat o dată de descendenții ^{232}U și se va prelucra imediat. ^{233}U rezultă însă din dezintegrarea ^{233}Pa care are un $T_{1/2}$ de 27,4 d deci bara combustibilă iradiată trebuie lăsată aproape un an înainte de a o prelucra sau se va avea în vedere și separarea Pa respectiv ^{233}Pa. Problema se pune în a separa Th, Pa, U și PF. Mai există însă o variantă în care Pa se separă inițial. În cele ce urmează se vor descrie procedeele care realizează separarea amintită.

3.10.1. EXTRACȚIA CU TBP PENTRU Th—^{233}U

Procedeul american denumit Thorex este aplicat elementelor cu Th protejat în teci de Al dar acesta se poate extinde și la ThO_2 sau alte materiale nucleare. Procedeul englez aplicat la scară industrială se va descrie mai jos. După eliminarea tecilor pe cale mecanică, barele de Th iradiat se dizolvă fie în reactiv thorex sau un amestec similar HNO_3 + + NH_4F la 90°C. Soluția obținută se ajustează și se trimite la două baterii de extractoare. În prima baterie se folosește ca extractant 5% TBP în kerosen care va extrage ^{233}U din o soluție nitrică 3M. Coeficientul de distribuție al U este de cca 4 în timp ce Th și PF nu sînt extrase. Uraniul trece cantitativ în faza organică. Factorul de separare D_U/D_{Th} = 150 iar pentru PF de cîteva mii. Bateria conține și elemente de spălare (scrubbing) în care se introduce soluție $NaNO_3$ slab acidulată care va reextrage urmele de Th și PF eventual extrase, mărind astfel și mai mult puritatea finală a ^{233}U. În o altă baterie are loc striparea ^{233}U cu apă distilată cînd acesta va trece din faza organică în cea apoasă, fiind practic pur. Coeficientul de distribuție al U în acest caz va fi foarte mic. Procesul extracției-spălării-stripării are loc în extractoare continui în contracurent de tip mixer-settler sau coloane cu pulsații. Soluția apoasă obținută se concentrează prin evaporare apoi se trece totuși pe o coloană schimbătoare (rășini) cînd se realizează o decontaminare și mai bună de urmele de Th. Eluatul obținut este o soluție concentrată de ^{233}U. Decontaminarea de Th este foarte avansată, realizîndu-se un factor de 10^5 iar PF lipsesc. Rășina folosită poate fi cationică sau anionică, în ultimul caz este prezent ionul sulfat pentru a forma specii anionice. Eluția se face cu HNO_3. În aceste condiții UO_2^{++} este eluat, în timp ce speciile Th rămîn pe coloană. Dacă se folosesc rășini cationice eluția se face cu HNO_3 sau cu citrat, acetat de amoniu care permit separarea Th, Pa, U.

Revenind la procesul extracției după separarea ^{233}U, în faza apoasă va rămîne Th, PF și ^{233}Pa. Faza apoasă inițială conține ionul F^- introdus la dizolvarea barelor de Th. Se cunoaște faptul că F^- formează

complecsi stabili cu multe elemente, inclusiv Th, astfel că separarea de U a fost posibilă în prima baterie de extracţie. În procesul extracţiei apare competiţia între speciile complexe care iau naştere în faza apoasă şi cea organică. În cazul Th speciile cu F^- nu permit extracţia lui. În acest stadiu este însă necesar a efectua separarea Th de restul impurităţilor radioactive. Pentru a bloca F^- se ajustează soluţia apoasă introducînd un exces de $Al(NO_3)_3$, care formează specii fluorurate mai stabile eliberînd astfel Th. După ce s-a introdus suficient $Al(NO_3)_3$ care va avea şi rol de agent de salifiere *(salting out)*, soluţia de aciditate 2—3M HNO_3 se trece la o baterie de extracţie în care se introduce 40% TBP în kerosen. În aceste condiţii Th este extras în timp ce PF rămîn în faza apoasă, factorul de separare Th/PF fiind de cca 100. Zirconiul formează specii complexe cu F^- în faza apoasă mai stabile decît cu Al astfel că primul rămîne practic complet neextras în timp ce celelalte PF formează specii mai slabe şi deci ar putea fi extrase odată cu Th, dar coeficienţii de distribuţie sînt mici. O parte din ^{233}Pa este extras odată cu Th dar primul este eliminat cu o soluţie de spălare conţinînd HNO_3. În final, într-o baterie similară are loc striparea Th cu apă distilată. Toriul este purificat de ^{233}Pa, şi PF pe o coloană finală cu silicagel. Schema unei instalaţii de acest tip apare în fig. 3.3 în care se redă separarea componentelor discutate.

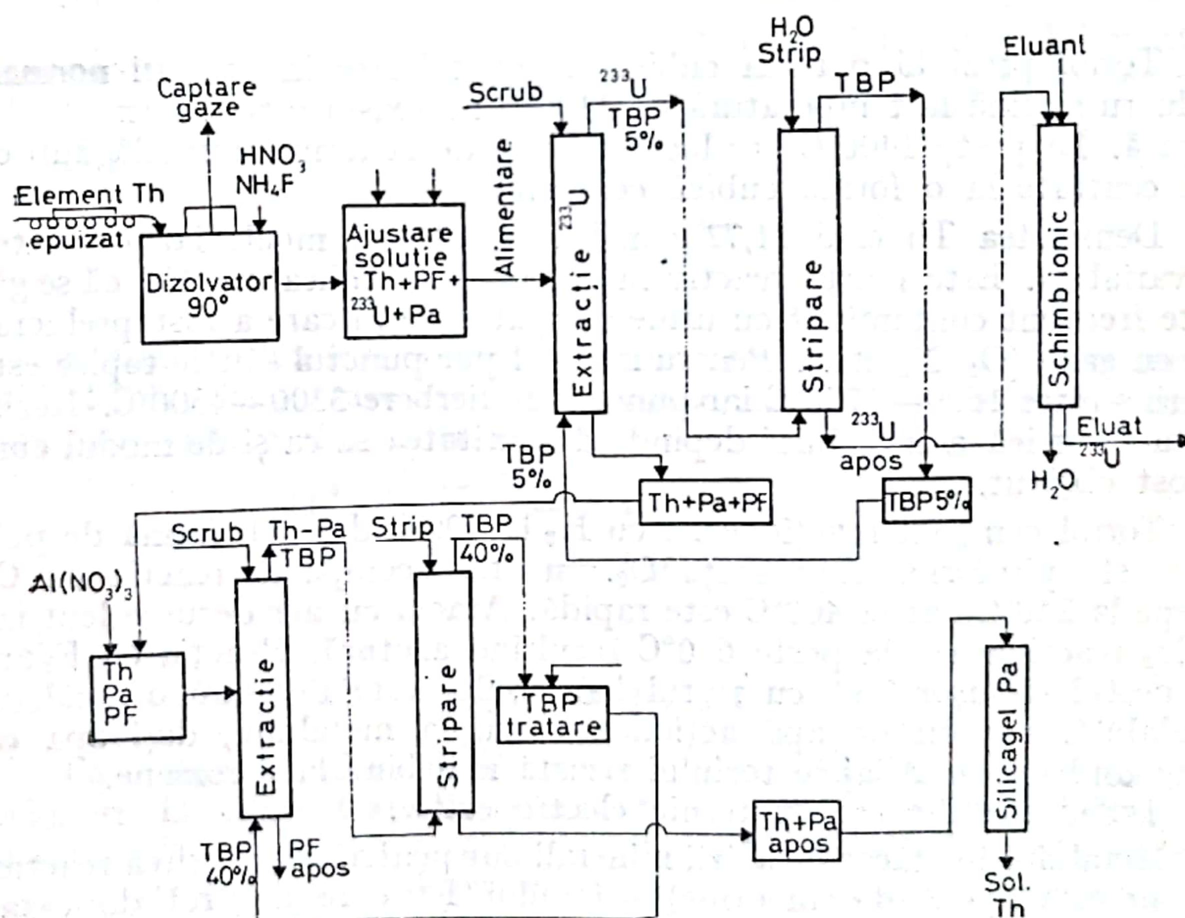


Fig. 3.3. Separarea Th—^{233}U, prin extracţie cu TBP.

3.10.2. RECUPERAREA ^{233}Pa

^{233}Pa este precursorul ^{233}U, primul prezentînd valoare nucleară impune recuperarea sa. Pe de altă parte acesta are o radioactivitate mare care provoacă degradări în extractant sau în schimbătorul de ioni astfel apare un motiv în plus pentru a-l separa, înainte de a trece la extracția cu solvent Th—^{233}U. În acest scop se folosește MnO_2 care este un antrenor eficace pentru Pa. După Katzin și Stoughton cele mai bune antrenări se obțin din mediu de 1—4 M HNO_3 printr-o tratare la cald un timp mai îndelungat cu 1,5 g/l MnO_2. De fapt acesta din urmă se precipită pornind de la $Mn(NO_3)_2$ în care se introduce $KMnO_4$. Celelalte elemente prezente nu sînt afectate decît foarte puțin astfel că după o singură precipitare este antrenată cea mai mare parte din ^{233}Pa cu randament aproape complet. Precipitatul se va putea aduce din nou în soluție și lucrînd în mediu reducător se va obține după o nouă precipitare o mai bună purificare, și totodată, o concentrare a ^{233}Pa. Dacă acesta este încă contaminat cu ^{233}U, se poate aplica în final o extracție cu solvenți pentru a recupera materialul fisionabil.

3.11. TORIUL METALIC

Toriul prezintă o rețea cubică de cristalizare în condiții normale de lucru și pînă la temperatura de 1100°C nu există o transformare alotropică. La peste 1400°C are loc o trecere de la forma normală cub cu fețe centrate la o formă cubică centrată.

Densitatea Th este 11,72 g/cm^3. Metalul este moale iar duritatea sa variabilă. Este foarte reactiv la temperaturi ridicate astfel că se găsește frecvent contaminat cu urme de materiale în care a fost prelucrat sau cu gaze (O_2, N_2 etc.). Pentru metalul pur punctul său de topire este cuprins între 1690—1750°C iar punctul de fierbere 3300—4500°C. Rezistența electrică a metalului depinde de puritatea sa ca și de modul cum a fost obținut.

Toriul compact reacționează cu H_2 la 400°C dar sub formă de pulbere este piroforic în prezența O_2. În stare compactă reacția cu O_2 începe la 250°C dar la 400°C este rapidă. Atacul cu aer decurge lent iar cu N_2 reacționează la peste 680°C rezultînd azotură. Reacția cu F_2 are loc destul de ușor însă cu restul halogenilor este necesară o încălzire prealabilă. Vaporii de apă acționează asupra metalului, deși apa ca atare nu-l atacă. Aliajele toriului rezistă mai bine la coroziune.

Toriul metalic este puternic electropozitiv.

Metalul este atacat de acizii minerali dar pentru desăvîrșirea reacției este necesară prezența (în urme) a ionului F^- care are rol de catalizator.

În soluție se află întotdeauna sub forma de oxidare 4+ și avînd o sarcină mare este ușor de presupus că va da specii complexe cu mulți liganzi.

Th^{4+} hidrolizează în apă dar procesul nu este atît de avansat ca în cazul altor actinide.

3.12. COMPORTAREA TORIULUI ÎN SOLUȚIE

În soluție apoasă Th formează ioni Th^{4+} și este asemănător cu Ce IV și Zr IV. Datorită sarcinii sale mari pozitive va forma specii complexe cu liganzi organici sau anorganici și va hidroliza iar la concentrații mari și acidități scăzute iau naștere specii complexe polinucleare.

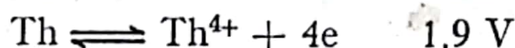
Speciile complexe cu halogenii sînt de forma: ThF^{3+}, ThF_2^{2+}, ThF_3^{+}, $ThCl^{3+}$, $ThCl_2^{2+}$, $ThCl_3^{+}$, $ThCl_4$.

Importanță practică o prezintă complecșii care iau naștere cu ionul NO_3^-: $ThNO_3^{3+}$, $Th(NO_3)_2^{2+}$ sau cu SO_4^{2-}; $ThSO_4^{2+}$, $Th(SO_4)_2$, $Th(SO_4)_3^{2-}$.

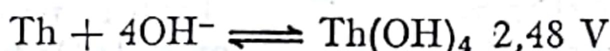
Hidroliza sărurilor Th în soluție duc la forme bazice, astfel sulfatul trece în $ThOSO_4$ sau $Th(OH)_2Cl_25H_2O$. Fluorura, fluorurile duble și fosfatul sînt insolubile în apă.

Cînd se menționează Th^{4+} trebuie subliniat că prezența lui ca atare (hidratat) este posibilă doar în mediu percloric și la concentrații nu prea mari.

Potențialele redox în soluții acide și bazice sînt date mai jos:

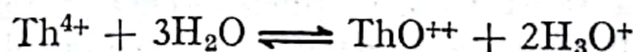


$$Th \rightleftharpoons Th^{4+} + 4e \qquad 1{,}9\ V$$

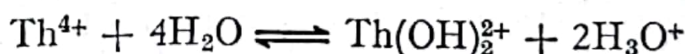


$$Th + 4OH^- \rightleftharpoons Th(OH)_4 \quad 2{,}48\ V$$

Hidroliza Th a fost observată de mult timp ca urmare al caracterului acid al soluțiilor în care acesta a fost dizolvat. Părerile asupra speciilor care iau naștere sînt diferite:

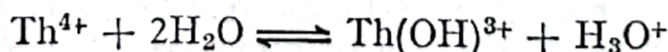


$$Th^{4+} + 3H_2O \rightleftharpoons ThO^{++} + 2H_3O^+$$



$$Th^{4+} + 4H_2O \rightleftharpoons Th(OH)_2^{2+} + 2H_3O^+$$

sau:



$$Th^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons Th(OH)^{3+} + H_3O^+$$

Ca urmare a hidrolizei se vor forma specii complexe polinucleare și polimeri. La concentrații mari în Th^{4+} și la *p*H peste 3, hidroliza este avansată iar speciile dimere mai mult decît cele monomere intervin în proces. În continuare după Kraus-Holmberg procesul avansează cu formarea speciilor polinucleare. Sillen insistă asupra acestui ultim tip de specii iar Hietanen consideră formarea unor compuși de formulă

generală $Th[(OH)_3Th]_n^{n+4}$. Produsele de hidroliză iau forma de lanț (polimeri) și pot fi puse în evidență prin ultracentrifugare.

Pentru motivele deja discutate Th^{4+} este capabil de a forma specii complexe și cu liganzi organici. Din această clasă chelații joacă un rol important și s-a amintit rolul TTA în procesul separării Th. Așadar beta-dicetonele formează chelați foarte stabili. Alți compuși organici ca tropolona sau cupferonul formează chelați stabili solubili în soluții organice. Complecși solubili formează și 8-quinolinolul care deci pot fi extrași într-o fază organică.

Speciile complexe cu acizii carboxilici sînt bine cunoscute. Acidul acetic (Ac) formează specia $ThAc_4$ iar acidul citric H_3Cit duce la $[Th(OH)_2Cit_3]^{3-}$ sau $Th[Cit' Cit]^{3-}$ unde Cit′ presupune sarcina 4—. Speciile cu acidul citric sînt mult mai stabile decît cele cu acetat.

3.13. COMPUȘII TORIULUI

Toriul formează compuși solizi dintre care unii prezintă interes în tehnologia nucleară.

Compușii cu hidrogenul. Pînă în prezent se cunosc doi compuși cu H_2 și anume ThH_2 și Th_4H_{15}. Prima hidrură are o structură tetragonală și s-a obținut prin reacția dintre hidrura de Li și $ThCl_4$ la 600°C în atmosferă de H_2. Densitatea ei este 9,20 g/cm³. Th_4H_{15} are o structură cubică iar densitatea este 8,3 g/cm³. Ambii compuși reacționează atît cu aerul cît și cu alte elemente ca: O_2, Cl_2, F_2. Prin descompunere, hidrurile amintite dau toriu pulbere, o metodă de a obține metalul în această formă.

Oxizii toriului. Din reacția Th cu ThO_2 la temperaturi de ordinul a 2200°C rezultă monoxidul de Th de formulă ThO. Structura sa (cubică) cît și existența lui în masa ThO_2 la temperatura mediului este încă discutabilă. Cel mai important compus al Th cu O_2 este ThO_2 denumit oxid sau dioxid. Acesta se află în natură ca thorianit și de multe ori include în structura sa și UO_2. Obținerea ThO_2 a mai fost discutată și în general se pornește de la descompunerea oxalatului sau a hidroxidului. Același lucru este valabil și pentru azotat, carbonat, sulfat. Temperatura de calcinare joacă un rol important asupra formei, structurii și comportării sale. Obținut prin calcinare la temperaturi înalte este deosebit de inert și nu mai este atacat de acizi. Dacă este calcinat în amestec cu borax se obține sub o formă cristalină inertă. Pentru a-l folosi în scopuri nucleare este sinterizat printr-un tratament termic de care s-a amintit, care-i îmbunătățește mult rezistența mecanică și conductibilitatea electrică. Temperatura de topire depășește 3400°C. Dioxidul de toriu cristalizează în sistemul cubic și are densitatea 10 g/cm³. Totodată datorită proprietăților sale refractare are utilizări multiple ca material ceramic folosit pentru a conține topituri de metale. Proprietăți

şi mai bune se obţin dacă se află în amestec cu ZrO_2. În condiţii normale nu este conductiv dar la temperaturi ridicate conductibilitatea electrică este mare. În prezenţa a 1% Ce este caracterizat printr-o puternică emisie în vizibil la temperaturi mari (von Welsbach) şi este folosit în becurile cu gaz Auer. Emisivitatea sa este dependentă de temperatură. ThO_2 este utilizat drept catod în lămpi electronice avînd o emisie termoionică mare. Catodul încălzit la o temperatură ridicată emite un curent apreciabil chiar dacă după această activare, prin încălzire, lucrează la rece. Activarea se mai poate face şi prin alte metode. Prin activare se pare că ar avea loc o eliberare de atomi de Th capabili de vaporizare. ThO_2 are proprietăţi semiconductoare de tip *n*. ThO_2 în amestec de oxizi formează sisteme refractare ca: $ThO_2 + MgO$, $ThO_2 + Al_2O_3$, $ThO_2 + ZrO_2$ sau $ThO_2 + UO_2$, $ThO_2 + PuO_2$, ultimele două utilizate în reactorii nucleari. ThO_2 se mai poate obţine hidratat prin precipitare din soluţie cu un hidroxid sau chiar prin hidroliză. Se poate de asemenea stabiliza în formă coloidală. Studiile de raze X au indicat că acest produs uscat este amorf, dar posedă proprietăţi de schimb ionic.

Peroxidul de toriu se prepară în soluţie prin adăugarea H_2O_2 la *p*H neutru. Compoziţia produsului este dependentă de prezenţa altor ioni în soluţie. Un astfel de peroxid ar fi $Th_2O_7 4H_2O$. Prin calcinare trece în ThO_2.

Halogenuri. Fluorurile toriului. Se cunoaşte o singură fluorură ThF_4 al cărui mod de obţinere a mai fost discutat. ThF_4 este pulverulentă, de culoare albă, şi se topeşte la peste 1100°C. Dacă este precipitată recent din soluţie deci hidratată se dizolvă în exces de HF formînd specii complexe ca ThF^{3+} ... ThF_3^+. ThF_4 anhidră se mai poate obţine din o soluţie de azotat în care se introduce NH_4F cînd precipită NH_4ThF_5 care apoi prin uscare şi calcinare la 500°C duce la compusul amintit.

Prin pirohidroliză cu vapori de apă se obţine ThO_2 şi HF.

ThF_4 preparată din soluţie se află sub forma hidratată în general cu 8 molecule de apă. Prin încălzire în vid se transformă în $ThF_4 4H_2O$ sau $ThF_4 2H_2O$ iar la temperatură mai ridicată trece în oxifluorură şi numai cu HF concentrat rezultă $ThF_4 1/4H_2O$.

Hidroliza ThF_4 depinde de mărimea granulei. La granule mari hidroliza cu abur are loc la 250°C iar la granule fine la 180°C. Procesul complet al pirohidrolizei are loc la 800°C (cu abur).

Tetrafluorura de toriu formează cu fluorurile alcaline săruri duble ca: $Li_7Th_6F_{31}$, $LiTh_4F_{17}$, $(NH_4)_4ThF_8$, NaF_2ThF_4, Na_2ThF_6, Na_4ThF_8, KTh_3F_{13}, $KThF_5$, K_2ThF_6 (două forme), K_3ThF_7, $RbThF_5$, Rb_3ThF_7, $CaThF_6$ etc.

Oxifluorura $ThOF_2$ se prepară în topitură la 900°C.

ThF_4 formează soluţii solubile cu UF_4 iar în vederea folosirii lor în reactori breeder cu manta (blanket) s-au studiat topituri cu temperaturi scăzute de tipul $LiF-BeF_2-ThF_4$.

Clorurile toriului. $ThCl_4$ s-a preparat prin diverse procedee la temperaturi cuprinse între 500—800°C pornind de la metal cu HCl gazos, de la ThO_2 cu C și Cl_2 gazos sau $CO + Cl_2$ și în final un procedeu prin disocierea unei sări duble de clor și amoniu. ThO_2 trebuie să fie sub o formă reactivă adică preparat la o temperatură sub 500°C.

Pe cale umedă se obține sub o formă hidratată. O metodă frecvent întîlnită pornește de la dizolvarea hidroxidului în HCl urmată de o cristalizare a $ThCl_48H_2O$. Tetraclorura sub formă anhidră este foarte higroscopică și pentru acest motiv a fost înlocuită cu ThF_4 la obținerea metalului, la scară industrială. De asemenea este foarte solubilă în apă. $ThCl_4$ formează cu amoniacul compuși de adiție ca: $ThCl_46NH_3$, $ThCl_48NH_3$ ca și cu aminele cînd iau naștere specii de tip $ThCl_44L$. Se cunosc de asemenea clorocomplecși de tipul $M^I_2ThCl_6$, M^IThCl_5 unde M = Li, K, NH_4 · $ThCl_4$ formează un mare număr de complecși organici cu: amide, fosfinoxizi etc.

$ThCl_4$ are o simetrie tetragonală, un atom de Th este înconjurat de 8 atomi de Cl într-un dodecaedru.

Oxiclorura, $ThOCl_2$, se obține aproape în toate cazurile la prepararea $ThCl_4$ anhidră dacă nu se iau măsuri de a evita prezența O_2.

Bromurile toriului. $ThBr_4$ anhidră s-a preparat pornind de la ThO_2+C peste care s-au trecut vapori de brom la temperatură ridicată. Produsul este foarte higroscopic. Tendința formării sărurilor duble este în acest caz mai redusă. Dintre compușii cu bromul se mai cunosc $ThBr_2$ și $ThBr_3$. Oxibromura $ThOBr_2$ se obține prin hidroliza bromurii.

Iodurile toriului. Dintre compușii toriului cu iodul se cunosc diiodura de formulă ThI_2 și triiodura ThI_3. Acestea se obțin prin reducerea ThI_4 cu Th metalic în vid la 800°C. Diiodura se prezintă sub forma a două modificații alotropice iar în prezența apei eliberează H_2. Nu se poate face afirmația că Th ar fi aici bivalent ci mai curînd se află sub forma $Th^{4+}(I^-)_22e^-$.

Tetraiodura de toriu ThI_4 a fost preparată din Th și iod la temperaturi de peste 400°C iar produsul se caracterizează prin o tendință și mai scăzută de a forma compuși de adiție.

Azotatul de toriu. Acest compus prezintă interes atît pentru industria nucleară cît și pentru celelalte ramuri care folosesc toriul. Pentru obținerea lui în scopuri nenucleare se pornește de la un sulfat care este convertit în hidroxid cu NaOH sau $NH_4OH + (NH_4)_2CO_3$. În final, hidroxidul este trecut în azotat care se concentrează prin evaporare și se cristalizează. Din soluții reci se obține produsul cu 12 molecule apă de hidratare dar funcție de condițiile de lucru mai poate avea 4 sau 6 molecule apă. În general numărul acestor hidrați este mai mare astfel că se vorbește de $Th(NO_3)_4xH_2O$.

Azotatul este foarte solubil în apă, alcool, compuși organici. Azotatul tetrahidrat cu N_2O_5 duce la $Th(NO_3)_42N_2O_5$. Dintre azotați formele cele mai stabile sînt: $Th(NO_3)_44H_2O$ și $Th(NO_3)_45H_2O$, ultimul

cu structură ortorombică. Prin hidroliza azotatului rezultă specii dinucleare $[Th_2(OH)_2(NO_3)_6(H_2O)_6]2H_2O$.

$Th(NO_3)_4$ formează cu ușurință săruri duble de tipul $M_2^I[Th(NO_3)_6]$ unde M este un metal alcalin. De asemenea este cunoscut și tipul de specii $M[Th(NO_3)_5]$.

Nitruri ale toriului. Toriul formează cu azotul azoturi (nitruri) de formulă ThN și Th_2N_3. Compușii amintiți rezultă din acțiunea azotului asupra toriului.

Sulfații toriului. Sulfatul joacă un rol important în procesul tehnologic al prelucrării monazitului prin atac acid. În condițiile respective de lucru se obține fie $Th(SO_4)_28H_2O$ sau $Th(SO_4)_24H_2O$. Se mai cunosc și alți compuși hidratați cu 9,6 și 2 molecule de apă. Sulfatul cu 8 molecule întîlnit la atacul monazitului este foarte solubil în apă. Soluțiile de sulfat hidrolizează în medii apoase diluate trecînd în sulfați bazici de formulă variabilă ca de ex. $ThO(SO_4)H_2O$.

Sulfatul de toriu formează cu sulfații alcalini săruri duble de tipul: $M_2^I[Th(SO_4)_3]$, $M_4^I[Th(SO_4)_4]$, $M_6^I[Th(SO_4)_5]$, $M_8^I[Th(SO_4)_6]$.

Tiosulfatul de toriu. Tiosulfatul de toriu se obține prin reacția dintre $Na_2S_2O_3$ și o soluție conținînd Th^{4+}, cînd precipită $Th(S_2O_3)_2$.

Sulfuri. În această clasă se cunosc subsulfuri, sulfuri și polisulfuri. Dintre subsulfuri se amintesc: ThS, Th_2S_3, Th_7S_{12}. Sulfura de toriu ThS_2 se obține din Th cu H_2S sau ThO_2 încălzit puternic și tratat cu CS_2 în curent de H_2.

Polisulfura rezultă din acțiunea S asupra Th pulbere la 470°C.

Fosfatul de toriu. Fosfatul de toriu $Th_3(PO_4)_4$ hidratat precipită din o soluție a unei sări a sa cu H_3PO_4. Precipitatul este gelatinos și conține cca 12 molecule de apă. În funcție de cantitatea de acid adăugată se poate ajunge la fosfat monoacid. Trebuie totuși subliniat că se pot forma o serie de specii complexe între care se amintesc $Th(H_2PO_4)^{3+}$, $Th(H_3PO_4)^{4+}$ etc.

Toriul dă naștere unor săruri duble fosfatice în sistemul $Th_3(PO_4)_4$—Na_3PO_4 sau K_3PO_4 și $Ca_3(PO_4)_2$.

Alți compuși cu fosforul. În afară de fosfați se cunosc și alte săruri ale fosforului cu toriul ca: fosfura Th_3P_4, fosfitul $Th(HPO_3)_23H_2O$, hipofosfitul $Th(H_2PO_2)_4$, metafosfatul $Th(PO_3)_4$ și pirofosfatul ThP_2O_7.

Carburi de toriu. Rolul carburilor de toriu folosite în scopuri nucleare a mai fost menționat. Două tipuri de carburi prezintă interes practic; ThC cu o structură cubică cu fețe centrate și ThC_2 care cristalizează în sistemul monoclinic. Sub acțiunea umidității aerului se descompun. Prepararea lor se face în cuptor electric pornind de la ThO_2 și C. ThC_2 rezultă din Th pulbere și grafit la 2200—2500°C. Ambii produși au o densitate mare 9—10 g/cm^3.

Carbonatul de toriu. Carbonatul de toriu precipită prin adăugarea Na_2CO_3 sau $(NH_4)_2CO_3$ în soluție apoasă conținînd o sare a sa. Compoziția carbonatului obținut nu este exact definită. Prin faptul că se di-

zolvă în carbonat de amoniu sau alcalin se pare că formează carbonați dubli sau complecși.

Siliciuri ale toriului. Se cunosc două forme cristaline ale $ThSi_2$ rezultate în reacția dintre Th metal și Si iar funcție de temperatura de lucru se întîlnește modificația α(1000°C) sau β la temperaturi mai mari. Prin încălzirea sub vid a $ThSi_2$ se mai poate ajunge la ThSi sau Th_3Si_2.

Formiatul de toriu. Formiatul $Th(HCOO)_4 3H_2O$ se prepară din dioxid hidratat cu acid formic.

Acetatul de toriu. Forma anhidră $Th(Ac)_4$ se obține de la $Th(NO_3)_4$ hidratat cu acid acetic anhidru sau ThO_2 cu acid acetic la 50°C cînd precipită acetatul. Dacă în soluția unei săruri se adaugă un hidroxid și acetat de amoniu atunci precipită un acetat bazic.

Oxalatul de toriu. Oxalatul se prepară din o soluție conținînd Th^{4+} în care se adaugă la cald acid oxalic (OX) de obicei în mediu slab clorhidric sau nitric. Rezultă un produs hidratat $Th(OX)_2 6H_2O$ de culoare albă. La 145°C pierde o parte din apă trecînd în dihidrat iar la 275°C rezultă sarea anhidră.

Sarea de Th a EDTA. Introducînd azotat în o soluție fierbinte de EDTA (H_4X) precipită sarea albă de Th.

Compuși cu β-dicetone. Th din soluție apoasă precipită cu TTA un compus care nu necesită menținerea unui *p*H riguros — cum se procedează de obicei în astfel de cazuri. Un compus asemănător rezultă cu acetilacetona AA. Produși similari se mai prepară cu alți liganzi din această clasă (BA, DBM, PHD etc.).

Alți produși organici. Toriul formează cu tropolona (α-dicetonă) un chelat de culoare galben deschis. Oxina dă naștere unui compus care precipită cantitativ și pentru acest motiv se aplică în chimia analitică. Rolul *p*H-ului este important în precipitarea acesteia deoarece formează aducți, respectiv o moleculă de ligand este adiționată la cele patru corespunzătoare compusului.

Din soluție de toriu se poate precipita cu ajutorul cupferonului un cupferonat care apoi este solubil în cloroform.

3.14. CHIMIA ANALITICĂ A TORIULUI

Determinarea Th în materiile prime, în produse și subproduse se poate face prin mai multe metode dintre care se vor descrie cele mai frecvent întîlnite în practică.

În lipsa fosfaților și PR în probă se poate aplica metoda precipitării unui oxalat de toriu. Precipitarea se face din soluție 3%HCl la fierbere adăugînd acid oxalic în exces. După 12 ore se filtrează, se spală cu o soluție $HCl + H_2C_2O_4$. Oxalatul se calcinează ca ThO_2 la 800°C în creuzet de cuarț.

O metodă specifică ce permite determinarea Th în prezența PR, fosfaților, Fe, Al pornește de la precipitarea iodatului $Th(IO_3)_4$. În procesul separării interferează Ti, Zr, Ce IV care trebuie să fie absente. Precipitarea se face din soluție azotică (lipsa Cl^-) și la rece (0°) cu KIO_3. După precipitarea și spălarea iodatului se redizolvă în HNO_3 și se reprecipită ca iodat. Acesta din urmă se filtrează și se redizolvă în HCl cu SO_2 apoi se introduce NH_4OH. Precipitatul obținut acum se filtrează, spală și se redizolvă în HCl. În soluție se adaugă acid oxalic cînd va precipita $Th(OX)_2$ care se filtrează, se spală, se usucă și se calcinează la ThO_2. Precipitările repetate menționate asigură o separare completă de impurități.

Un procedeu eficace care permite separarea Th de PR în cantități mari pornește de la precipitarea primului ca sebacat Th(Sebacat)$_2$. Soluția care conține Th^{4+} trebuie să fie neutră sau slab acidă, se încălzește la fierbere și se adaugă o soluție saturată de acid sebacic în mic exces. Precipitatul se filtrează imediat, se spală cu apă fierbinte, se usucă și se calcinează la ThO_2.

Determinarea volumetrică a Th se poate face prin titrare cu soluție 0,05 M EDTA în prezența xilenolului orange indicator. pH-ul soluției este ajustat cu HNO_3 diluat la valoarea 2—3 iar titrarea se face la virajul de la roșu la galben.

Metodele bazate pe radioactivitatea ^{232}Th sau ai descendenților săi sînt dependente de o aparatură adecuată (analizoare multicanal asociate cu contori gamma). În măsurătorile efectuate intervin diverși factori ca de ex. echilibrul radioactiv atunci cînd este vorba de descendenți.

BIBLIOGRAFIE

1. J. J. KATZ, G. T. SEABORG, „The Chemistry of the Actinides Elements", Methuen, London, 1957.
2. M. BENEDICT, T. PIGFORD, „Nuclear Chemical Engeneering", McGraw Hill, New York, 1957
3. F. L. CUTHBERT, „Thorium Production Technology", Addison Wesley, Reading Mass. 1958
4. „Nuclear Power and Its Fuel Cycle", Symposium Salzburg, IAEA-Vienna, 1977.
5. R. J. CALLOW, „The Industrial Chemistry of the Lanthanons, Yttrium, Thorium and Uranium", Pergamon Press, Oxford, 1967.
6. F. BUNUS, „Chimie nucleară", Editura Științifică, București, 1976
7. J. VICKERY, „Chemistry of the Lanthanons", Butterworths, London, 1953
8. K. W. BAGNALL, „The Actinide Elements", Elsevier, Amsterdam, 1972
9. F. S. MARTIN, G. L. MILES, „Chemical Processing of Nuclear Fuels", Butter worths, London, 1958
10. W. SEELMANN-EGGEBERT, G. PFENNIG, H. MUNZEL, „Nuklidkarte", Der Bundesminister für Wissenschaftliche Forschung, Bonn, 1968
11. ORNL 3219 Feb. 1962 idem 3418 jun. 1963

12. A. T. GRESKI, *Proc. Geneva Conf.*, **9**, 505, (1955)
13. J. WALLS, C. NICHOLLS, *Prog. in Nucl. En. Ser.*, III 1, Pergamon Press, London 1956
14. S. BANEKJEE, E. CRITOPH, R. G. HART, *Can. J. Chem.*, **53**, 291 (1975)
15. L. R. WEISSERT, G. SCHILEO, „Fabrication of Thorium Fuel Elements," USAEC Monograph, Am. Nuc. Soc. 1968
16. L. I. KATZIN, W. STOUGHTON, „J. of Inorg. and Nuclear Chemistry," 3, 229, (1956)
17. A. CĂLUȘARU, F. BUNUS, *Radiochimica Acta*, **18**, 23 (1972)
18. D. E. FERGUSON, *Proc. Geneva Conf.*, **9**, 514 (1955)
19. K. A. KRAUS, R. W. HOLMBERG, *J. Phys. Chem.*, **58**, 325 (1954)
20. L. G. SILLEN, *Acta Chem. Scand.*, **8**, 299 (1954)
21. S. HIETANEN, *Acta. Chem. Scand.*, **8**, 1626, (1954)
22. R. A. DAY, R. W. STOUGHTON, *J. American Chem. Soc.*, **72**, 5662 (1950)
23. W. C. WAGGENER, R. W. STOUGHTON, *J. Phys. Chem.*, **56**, 1 (1952)
24. D. J. RJABCIKOV, E. K. GOLBRAJOCH, „Analiticeskaya Himiya Toriia", Moskva, 1960
25. Proc. Thorium Fuel Cycle, Symposium, Gatlinburg, Tenn. 1962
26. J. G. PARKER, „Thorium, Canad. Minerals" Yearbook, 1962
27. J. F. FLAGG, „Chem. Process. of Reactor Fuels", Acad. Press, New York, 1961.
28. N. C. LI, J. M. WHITE, *J. of Inorg. and Nuclear Chemistry*, **16**, 131 (1960)
29. M. BOBTELSKI, B. GRAUS, *J. American Chem. Soc.*, **76**, 1536, (1954)
30. J. INCZEDY, „Anal. Applications of Ion Exchangers", Acad. Kiadó, Budapest, 1966
31. W. J. ASKER, E. R. SEGNIT, A. W. WYLIE, *J. Chem. Soc.*, **4470** (1952)
32. P. A. SELLERS, S. FRIED, R. E. ELSON, W. H. ZACHARIASEN, *J. American Chem. Soc.*, **76**, 5935 (1954)
33. L. A. HARRIS, G. D. WHITE, R. E. THOMA, *J. Phys. Chem.*, **C3**, 1974 (1959)
34. J. GRAHAM, F. K. McTAGGART, *Austral. J. Chem.*, **13**, 67 (1960)
35. O. L. KELLER, *Radiochimica Acta*, **25**, 211 (1978)

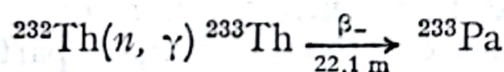
Capitolul 4

PROTACTINIU

În 1913 Fajans separă un izotop al protactiniului și anume ^{234}Pa de viață scurtă rezultat din seria de dezintegrare a ^{238}U. Izotopul menționat are doi izomeri 1,18 m și 6,75 h. Mai tîrziu Hahn, Meitner, Soddy și Cranston descoperă izotopul ^{231}Pa care are $T_{1/2}$ 3,25 · 10^4 a. Acesta însoțește de asemenea minereurile de uraniu, fiind un produs al dezintegrării ^{235}U. Cu ajutorul acestui izotop s-au efectuat apoi lucrări experimentale care au permis să se elucideze comportarea chimică a elementului.

4.1. PROPRIETĂȚILE NUCLEARE

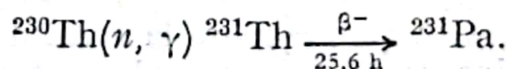
Un izotop al Pa întîlnit deja în capitolul precedent se obține prin iradierea ^{232}Th cu neutroni și dezintegrarea nuclidului rezultat după schema de mai jos.



$$^{232}Th(n, \gamma)\,^{233}Th \xrightarrow[22,1\ m]{\beta^-} {}^{233}Pa$$

Acesta din urmă are un $T_{1/2}$ 27,4 d și este nuclidul părinte al ^{233}U care este fisionabil.

Pentru efectuarea lucrărilor practice privind comportarea elementului se preferă ^{231}Pa care mai poate fi produs în reactorul nuclear în cantități de ordinul gramelor prin iradierea cu neutroni a ioniului:



$$^{230}Th(n, \gamma)\,^{231}Th \xrightarrow[25,6\ h]{\beta^-} {}^{231}Pa.$$

Obținerea lui în acest mod prezintă probleme de separare mai puțin complicate decît atunci cînd provine din minereurile de uraniu. Marea problemă care complică operațiile chimice ale Pa V este legată de tendința accentuată spre hidroliză cu formare de specii polimere și în final particole coloidale.

Toţi izotopii Pa sînt radioactivi iar în cele ce urmează se face o enumerare a celor cunoscuţi. În paranteză se reprezintă $T_{1/2}$ şi tipul mai important de radiaţie emis: $^{224}Pa(0,6\ s, \alpha)$, $^{225}Pa(2,0\ s, \alpha)$ $^{226}Pa(1,8\ m, \alpha)$, $^{227}Pa(38,3\ m, \alpha, \gamma)$, $^{228}Pa(26\ h, \alpha, \gamma)$, $^{229}Pa(1,4d, CE, \alpha)$, $^{230}Pa(17,5\ d, CE, \beta^-, \alpha, \gamma)$, $^{231}Pa(3,25 \cdot 10^4\ a, \alpha, \gamma)$, $^{232}Pa(1,32\ d, \beta^-, \gamma)$, $^{233}Pa(27,4\ d, \beta^-, \gamma)$, $^{234}Pa(1,18\ m, 6,75\ h)$, $^{235}Pa(24,4\ m, \beta^-)$, $^{236}Pa(9\ m, \beta^-, \gamma)$, $^{237}Pa(9,1\ m, \beta^-, \gamma)$, $^{238}Pa(2,3\ m, \beta^-)$.

4.2. OBŢINEREA ŞI SEPARAREA PROTACTINIULUI

După ce s-a arătat modul de obţinere pe cale artificială a Pa se pune problema separării lui. De la început trebuie să se amintească că Pa se poate recupera din minereurile de uraniu însă metodele chimice sînt dificile. Alteori Pa se poate concentra în diverse fracţiuni în procedeele de obţinere a uraniului. În cele ce urmează se pune problema separării chimice a Pa folosind metode potrivite. Dintre procedeele întrebuinţate ţinînd seama de cantităţile trasoare care intervin, se aplică metode bazate pe extracţie, schimb ionic sau coprecipitări.

Iniţial Hahn în lucrările sale a considerat Pa ca fiind un element al grupei V şi în consecinţă trebuia să urmeze chimia Nb şi Ta. Dar lucrările experimentale nu au confirmat acest lucru doar Zr ca fosfat este un purtător eficace pentru Pa. Pe de altă parte oxalatul de Th se comportă similar iar separarea ulterioară are loc cu F^- cînd precipită ThF_4 în timp ce Pa rămîne în soluţie. Actualmente se cunosc şi alţi purtători ai Pa ca BaF_2 sau MnO_2 eficace din mediu 2—4M HNO_3.

Folosind ca materie primă rezidiile de la recuperarea U pornind de la atacul alcalin al minereurilor, Pa rămîne în suspensia solidă. Acesta din urmă se atacă cu HNO_3 cînd mare parte din elementele prezente trec în soluţie. Silicea care rămîne în final conţine Pa. Un tratament cu NaOH solubilizează silicea iar Pa rămîne în precipitat. O redizolvare în acid şi antrenare cu MnO_2 duce la separarea Pa. Purificarea finală se poate face prin extracţie cu solvenţi sau schimb ionic.

Chimia Pa prezintă mari dificultăţi legate de uşurinţa cu care acest element hidrolizează dacă nu se găseşte sub formă complexată cu F^- sau SO_4^{2-}.

Într-un alt procedeu se porneşte de la rezidiile de sulfaţi la atacul cu H_2SO_4 al minereurilor de U. Un atac al acestora cu HF va elimina SiO_2 iar Pa trece în soluţie în timp ce sulfaţii metalelor grele rămîn în reziduu. Din soluţie Pa este antrenat cu MnO_2 iar după spălarea precipitatului separat se adaugă Al^{3+} pentru a distruge complexul de fluor iar în continuare separarea se face prin extracţie cu di-izopropilcetonă. Pa trece în faza organică de unde apoi este stripat cu HCl + HF. În şlamurile rezultate la extracţia U din soluţie azotică cu eter (procedeu

azi înlocuit cu TBP) se găsește Pa. Șlamul este tratat cu HNO_3 și HF cînd Pa trece în soluție împreună cu U. Separarea lor se face cu TBP prin extracție. Prin adăugare de Al^{3+} este complexat F^- iar Pa hidrolizează și se depune. Dacă este prezent ionul fosfat se face o separare cu NaOH iar oxizii rămași se dizolvă în HCl + HF. O separare se poate face fie prin schimb ionic, fie prin extracție cu solvenți, fie combinîndu-le pe amîndouă. În ce privește extracția cu solvenți organici (mediu acid) di-izopropilcetona este un extractant destul de eficace. Mărind concentrația HNO_3 extracția crește, fapt ce diferențiază Pa de U VI și Th IV. Explicația trebuie căutată în hidroliza la acidități joase cînd se formează polimeri neextractibili. O comportare similară apare în mediu clorhidric și bromhidric. Prezența ionului F^- micșorează foarte mult constanta de distribuție a Pa datorită formării ionului complex stabil PaF_7^{2-}. Dacă însă se adaugă ioni cu o mai mare capacitate de complexare ca: Al^{3+}, BO_3^{3-} etc. atunci F^- este legat de ultimii iar Pa este din nou extras. Pentru prevenirea hidrolizei la stripare se va introduce în faza apoasă F^-, H_2O_2, acid oxalic. În prezența ionului F^- o nouă extracție este posibilă numai prin introducerea Al^{3+}, acidului boric etc. TBP-ul este un extractant întîlnit și la separarea Pa dar și aici coeficientul de distribuție este puternic dependent de aciditatea mediului, în schimb ionul F^- joacă același rol. Această comportare este utilă chiar la reextracție. Pa este puternic extras de TBP din mediu de HCl iar procesul depinde de aciditatea mediului apos astfel că la 11,8 M HCl coeficientul de distribuție este 2 000 iar specia extrasă este $HPaOCl_4$. Avantajul mediului de HCl constă în faptul că acest acid nu este extras de TBP așa cum se întîmplă cu HNO_3.

Extracția cu ajutorul reactivilor de chelare ca TTA în benzen permite obținerea elementului în stare pură.

Pa V este reținut pe schimbătorii anionici puternic bazici din mediu clorhidric iar valoarea constantei de distribuție crește mult cu aciditatea. Eluînd cu acid diluat se separă Pa, Th, U. În acest procedeu Th nici nu este reținut deoarece nu formează compuși anionici. În prezența F^- absorbția Pa scade mult permițînd separarea de Nb și Ta, ultimele fiind eluate mult mai greu de HCl + HF. Dacă eluția se face cu 7—8 M HCl conținînd 0,1 M HF atunci se desoarbe numai Pa.

Într-un studiu privind separarea U, Th, Pa se folosește o rășină cationică iar ca eluent citratul de amoniu. În domeniul de *p*H 1—2,2 coeficienții de distribuție ai Pa sînt mici și deci este posibilă separarea lui de Th și U VI. La valori mai ridicate ale *p*H-ului o separare de Th IV este posibilă dar nu și de U VI decît la *p*H peste 4. Dacă eluția se face cu acetat de amoniu în domeniul de *p*H 2—4,3 Pa este mai puternic reținut decît Th IV și U VI. Atît în cazul eluției cu citrat cît și acetat, o mărire a *p*H-ului va micșora coeficienții de distribuție ca urmare a gradului de complexare mai avansat.

4.3. COMPORTAREA PROTACTINIULUI ÎN SOLUȚIE

Studiul comportării chimice a Pa este deosebit de dificil ca urmare a faptului că hidrolizează cu mare ușurință chiar din soluții acide iar speciile hidrolizate polimerizează și trec în stare coloidală. Prin centrifugări sau alte metode se stabilește că elementul se depune pe pereții vasului, pe fire de praf etc. astfel că obținerea unor soluții adevărate este posibilă numai în anumite cazuri. Hidroliza cu toate celelalte fenomene amintite este mult redusă de prezența unor ioni care formează specii complexe. Trebuie menționat că în prezența acetatului, Pa nu este atît de puternic complexat ca în cazul citratului cînd speciile hidrolizate sînt nedetectabile. Specii complexe se formează cu ionul F^- care de asemenea sînt stabile. Acidul azotic și clorhidric formează astfel de specii la concentrații mari. Foarte frecvent speciile complexe rezultate au caracter anionic, fapt stabilit prin schimb ionic. La acidități joase hidroliza este pronunțată. Se pare că hidroliza este mai accentuată în HNO_3 decît în H_2SO_4 sau HCl desigur pentru Pa V al cărui concentrație este și ea importantă. O solubilitate monomoleculară în mediu acid presupune o cantitate de ordinul miimii de mg/ml Pa V căci solubilitatea aparentă se datorește speciilor hidrolizate. Soluțiile depozitate care conțin peste 10^{-11} ion g/1 și mai ales 10^{-6} indică prezența fenomenelor menționate chiar în mediu acid cu excepția celor care se află în mediu de HF. Pe de altă parte s-a mai constatat că Pa V care se află extras într-o fază organică în care apa este absentă de asemenea nu hidrolizează. Manipularea macrocantităților de Pa V se poate face numai în mediu HF. Comportarea Pa V în soluție a fost deja discutată și s-a văzut că extracția scade mult în prezența F^- căci se formează specia complexă stabilă PaF_7^{2-}. Prezența altor ioni cu o afinitate mai mare pentru F^- ca Al^{3+}, acidul boric etc. distruge complexul. Mărirea acidității HNO_3, HCl face ca Pa V să fie reținut pe o rășină anionică însă prezența F^- duce la o desorbție bruscă. Acidul citric poate complexa Pa V așa cum s-a mai văzut, acesta poate chiar dizolva speciile hidrolizate. Starea pentavalentă discutată pînă acum prezentă ca PaO_2^+ este izostructurală cu NpO_2^+. Prezența speciilor $HPaOCl_4$ a fost stabilită la extracția cu eter a Pa V din mediu puternic acid (HCl).

Haissinski și Boussiers demonstrează existența Pa IV care este destul de stabil. Acesta se obține prin reducerea Pa V cu amalgam, Cr II, Ti III (cloruri). În soluții puternic acide s-a emis părerea existenței Pa III.

Pa poesedă electroni 5*f* în starea fundamentală, fiind astfel primul membru al seriei cu această configurație. După Maddock numai Pa IV prezintă asemănare cu U IV în schimb Pa V nu ar avea decît puține puncte comune cu actinidele, atunci cînd se află în soluție. Pa V prin comportarea sa în soluție se aseamănă mai mult cu Nb V și Ta V. Totuși în fază solidă există o asemănare cu U V iar la Pa IV cu Th IV și U IV.

4.4. COMPUŞII CHIMICI AI PROTACTINIULUI

Protactiniul metal s-a obţinut prin reducerea PaF_4 cu Ba la 1400°C. Densitatea metalului este de 13,37 g/cm³ iar punctul de topire 1560°C. Acidul clorhidric atacă metalul incomplet, rezultînd un precipitat alb (hidroliză). Metalul este atacat de O_2 din aer şi de vaporii de apă.

Hidruri. Din reacţia metalului cu H_2 rezultă o hidrură PaH_3 care este izostructurală cu UH_3.

Oxizi. Oxizii cunoscuţi ai Pa sînt următorii: PaO, PaO_2, $PaO_{2,3}$, Pa_2O_5.

Obţinerea monoxidului este dificilă şi se porneşte de la PaO_2 prin reducere cu un metal la temperaturi ridicate.

PaO_2 se obţine prin reducerea cu H_2 a Pa_2O_5 la peste 1500°C. Dioxidul este solubil în HF. Oxizii Pa au o comportare nestoichiometrică căci există intermediari cuprinşi între PaO_2 şi Pa_2O_5 ca de ex. $PaO_{2,33}$, rezultat din încălzirea dioxidului la temperatură ridicată în atmosferă de O_2. Între PaO_2 şi Pa_2O_5 culoarea variază de la negru la alb. Pentoxidul este cel mai cunoscut iar formula sa s-a determinat prin măsurători de susceptibilitate magnetică (diamagnetic) şi este analog cu Nb_2O_5 şi Ta_2O_5. În afară de forma cubică se mai cunoaşte o simetrie ortorombică izostructurală cu oxizii Nb şi Ta. Pentoxidul se obţine prin calcinarea hidroxidului sau oxalatului.

Peroxidul se obţine din soluţie sulfurică slab acidă conţinînd ioni PaO_2^+ în care s-a adăugat H_2O_2. În aceste condiţii precipită $Pa_2O_9 3H_2O$, un compus destul de instabil care treptat pierde O_2.

Hidroxidul Pa IV este precipitat din soluţia conţinînd ionul respectiv însă produsul obţinut se oxidează la starea pentavalentă.

Halogenuri. Fluoruri. PaF_4 de simetrie monoclinică şi culoare brună se prepară pornind de la PaO_2 şi HF în prezenţă de H_2 la 600°C. PaF_5 de culoare albă rezultă din reacţia între PaF_4 cu F_2 la 700°C. Fluoruri cu o compoziţie cuprinsă între PaF_4 şi PaF_5 sînt de asemenea cunoscute. Protactiniul formează o serie de fluorocomplecşi de felul: $KPaF_6$, $CsPaF_6$, K_2PaF_7, $(NH_4)_2PaF_7$ precum şi oxifluoruri Pa_2OF_8.

Cloruri. $PaCl_4$ de simetrie tetragonală se obţine din PaO_2 (formă reactivă preparată sub 500°C) cu CCl_4 la 500°C. Un procedeu mai eficace porneşte de la $PaCl_5$ redus cu Al. Produsul este volatil, higroscopic, şi se solubilizează în apă. Hexaclorocomplecşii se formează din soluţii clorhidrice concentrate. $PaCl_5$ are o structură monoclinică şi se deosebeşte de UCl_5. Pentaclorura se prepară din hidroxid uscat introdus în atmosferă de clorură de tionil la 500°C. $PaCl_5$ hidrolizează uşor şi totodată disproporţionează. Aceasta este solubilă în tetrahidrofuran. Pentaclorura formează hexaclorocomplecşi ca $PaCl_6^-$ iar cu fosfinoxidul un compus de tipul $PaCl_5R_3PO$.

Bromuri. $PaBr_4$ este produs prin reducerea $PaBr_5$ cu Al la 600°C şi este izostructural cu UCl_4. $PaBr_5$ se obţine din $PaCl_5$ prin încălzire cu

BBr_3. Produsul rezultat se poate găsi sub forma a două modificații cristaline. Pentabromura ca și echivalentul său de U formează hexabromocomplecși pornind de la tratarea hexaclorocomplecșilor cu BBr_3.

Ioduri. PaI_4 rezultă la reducerea în vid a PaI_5 cu Al la 600°C. PaI_5 este produs prin reacția dintre $PaCl_5$ cu SiI_4 la 200°C. Compusul obținut este higroscopic și poate forma o serie de iodocomplecși.

Sulfați. În această clasă se cunosc două tipuri de sulfați bazici: $H_3PaO(SO_4)_3$ și $HPaO(SO_4)_2$. Compușii menționați s-au obținut prin cristalizare din soluții sulfurice și fluorhidrice conținînd PaO_2^+.

Azotați. $PaCl_5$ tratată cu HNO_3 fumans duce la $PaO(NO_3)_3xH_2O$. Prin reacția dintre hidroxidul Pa V cu N_2O_5 lichid se obține $HPa(NO_3)_6$ de unde apoi se poate ajunge la săruri duble ca $CsPa(NO_3)_6$.

Fosfați. Pa V formează un fosfat precipitat din o soluție sulfurică în prezența H_3PO_4, formula produsului fiind $PaO(OH)HPO_4xH_2O$.

BIBLIOGRAFIE

1. O. L. KELLER Jr., *Radiochimica Acta*, **25**, 211 (1978)
2. L. I. KATZIN, R. W. STOUGHTON, *J. of Inorg. and Nuclear Chemistry*, **3**, 229, (1956)
3. A. V. GROSSE, M. AGRUN, *Ind. Eng. Chem.*, **27**, 422 (1935)
4. A. GOBLE, J. GOLDEN, A. G. MADDOCK, *Can. J. Chem.*, **34**, 284 (1956)
5. D. BROWN, A. G. MADDOCK, *Quart. Rev.* **17**, 289 (1963)
6. H. W. KIRBY, „Radiochemistry of Protactinium", NAS-NS-AEC nr. 3016 (1959)
7. J. J. KIM, H. J. BORN, *Radiochimica Acta*, **14**, 65 (1970)
8. A. CĂLUȘARU, F. BUNUȘ, *Radiochimica Acta*, **18**, 23 (1972)
9. V. V. NEKRASOVA, E. S. PALSHIN, B. F. MYASOEDOV, *Zh. Anal. Him.*, **2267**, 30 (1975)
10. J. I. KIM, H. LAGALLY, H. BORN, *Anal. Chim. Acta*, **29**, **64** (1973)
11. B. B. CUNNINGHAM, „Colloq. sur la Physicochimie de Protactinium", Orsay, Paris, 1966.
12. D. BROWN, J. EASEY, *J. Chem. Soc.*, **A 254** (1966)
13. K. W. BAGNALL, D. BROWN, P. JONES, *J. Chem. Soc.*, **176** (1965)
14. D. BROWN, P. JONES, *J. Chem. Soc.*, **A 733** (1966)
15. A. G. MADDOCK, „Physico-Chimie du Protactinium", nr. 154, CNRS, 341, Paris, 1966
16. C. F. BAES Jr., *J. Nucl. Materials*, **51**, 149 (1974)
17. F. S. MARTIN, G. L. MILES, „Chemical Processing of Nuclear Fuels", Butterworths, London, 1958
18. K. W. BAGNALL, „The Actinide Elements", Elsevier, Amsterdam, 1972
19. R. G. ROSS, C. E. BAMBERGER, C. F. BAES Jr., *J. Inorg. and Nuclear Chemistry*, **35**, 433 (1973)
20. F. BUNUS, Chimie Nucleară, Editura Științifică, București, 1976

Capitolul 5

URANIU

Odată cu descoperirea fisiunii nucleare de către Hahn-Strassman (1938) știința și tehnologia marchează progrese remarcabile.

Proprietatea uraniului de a fisiona sub acțiunea neutronilor și a elibera o mare cantitate de energie din proces, rezultînd elemente radioactive, a schimbat fundamental concepția existentă asupra surselor clasice energetice iar importanța acestui element a crescut spectaculos ca urmare a posibilității de a controla reacția în lanț care are loc în reactorul nuclear. Începînd din 1940 în Statele Unite s-au construit laboratoare și uzine gigant care pun la punct metode chimice și tehnologice noi ducînd în final la realizarea reactorului nuclear (fisiune controlată) și a bombei atomice (fisiune necontrolată). După ultimul război mondial omenirea și-a pus mari speranțe în aplicațiile pașnice ale energiei nucleare și multe țări au acordat prioritate programelor nucleare.

După o perioadă de stagnare, cerințele de uraniu au crescut mult în ultimii ani în vederea satisfacerii nevoilor energetice mereu crescînde ale omenirii.

5.1. INTRODUCERE

Zăcămîntul argentifer exploatat în Boemia la Ioachimsthal (după numele Sf. Ioachim) încă din 1518 avea în componența sa un minereu de culoare neagră care era neutilizabil. Acesta era adunat în afara minei în grămezi mari iar noaptea după o zi cu soare prezenta o luminiscență albastră verzuie. Minereul de uraniu, căci de el este vorba, de calitate superioară, a primit denumirea de pechblendă (pitchblende). Mult mai tîrziu după sute de ani soții Curie au explicat această comportare ciudată.

Klaproth este primul care pomenește de existența uraniului în minereul de la Ioachimsthal încă în 1789 și consideră că prin reducere cu cărbune a obținut un element nou căruia îi dă numele după planeta Uranus. În realitate el a obținut UO_2. Péligot în 1840 confirmă descoperirea lui Klaproth dar el menționează că este vorba de un oxid și nu

de elementul pur. Péligot reuşeşte să prepare uraniul metalic pur pornind de la o clorură pe care o reduce la cald cu sodiu.

Mai tîrziu în 1883 Moissan reuşeşte să obţină uraniu metalic prin reducere în cuptor electric.

Prima explicaţie ştiinţifică privind comportarea uraniului o enunţă H. Becquerel în 1896 stabilind că sărurile de uraniu impresionau hîrtia fotografică (la întuneric). Aşadar uraniul emite radiaţii care străbat învelişul exterior al unei plăci fotografice. Importanta descoperire a lui Becquerel a fost studiată mai profund de către soţii Curie. Maria Curie verifică radioactivitatea minereului de pechblendă (electroscop, plăci fotografice) cît şi a diverselor săruri ale uraniului şi ajunge la concluzia că minereurile sînt mult mai radioactive decît sărurile sau chiar uraniul pur. Astfel a presupus imediat existenţa unui alt element mult mai radioactiv decît uraniul. În urma unor lucrări dificile de laborator reuşeşte să separe în 1898 poloniul iar la finele aceluiaşi an radiul. Aceste elemente însoţesc uraniul în natură dar sînt mult mai radioactive. Deoarece radiul se află în cantităţi extrem de mici în pechblendă, cca 1 g la trei tone uraniu, este uşor de presupus că au trebuit prelucrate cantităţi de minereu brut mult mai mari. Începînd din 1902 s-au descoperit proprietăţile sale curative şi s-a folosit în medicină la tratarea tumorilor canceroase. Consecinţa imediată a fost că pretutindeni unde minereurile de uraniu erau abundente s-a căutat exploatarea lor pentru obţinerea radiului. Astfel după Ioachimsthal (Iachymov) s-au descoperit surse bogate de uraniu în Congo-Belgian (Shinkolobwe) exploatate de Union Minière iar mai tîrziu cele din Canada (Great Bear). Radiul obţinut era extrem de scump iar în final proprietăţile sale terapeutice nu au justificat cheltuielile enorme efectuate, iar uraniul rezultat (concentrate) nu era căutat. Industria sticlei consuma doar o cantitate mică din stocurile de uraniu rezultate la obţinerea radiului. Industria radiului s-a extins şi în SUA iar preţul unui gram radiu a atins cifra record (1936) de peste 200 000 dolari.

Odată cu posibilitatea obţinerii izotopilor radioactivi în reactorul nuclear cerinţele de radiu au scăzut brusc deoarece acesta a putut fi înlocuit cu succes de noile elemente radioactive.

5.2. RĂSPÎNDIREA URANIULUI ÎN NATURĂ

Mare parte din zăcămintele de U din natură au putut fi puse în evidenţă datorită radioactivităţii acestuia. La început s-au folosit contorii G-M apoi cei cu scintilaţii iar în final spectrometria gamma a adus un aport deosebit în prospecţiunile geologice care s-au făcut la sol sau din aer. Analiza prin activare cu neutroni a permis descoperirea unor noi depozite de suprafaţă. În cazul surselor situate în adîncime, metoda emanaţiei (măsurarea radonului) a dat rezultate promiţătoare

fiind cunoscut că Rn este un descendent radioactiv al U. Dar timpul de înjumătățire de 3,8 d al Rn nu permite întotdeauna detectarea lui cînd are loc o difuzie prin strat. În acest caz, măsurătorile se bazează pe ^{4}He care și el este un descendent (neradioactiv) al U. Mai există și alte metode bazate pe alți descendenți sau pe alte principii legate de căldura de suprafață care în unele cazuri este asociată cu depozite de U.

Făcînd parte din elementele disperse, uraniul este răspîndit în toate rocile scoarței terestre. Apa rîurilor și lacurilor conține 10^{-4}—10^{-5} % U iar apa mării 3 ppb. Litosfera, adică scoarța pămîntului, cunoscută bine pînă la 16 km adîncime constituie sursa actuală în substanțe minerale. Petrolul, cărbunele, gazele se extrag și ele din această zonă. În medie conținutul de U din scoarța pămîntului este de 4 g/t în total deci pînă la 16 km adîncime $1,3 \cdot 10^{14}$ t U, adică mult mai mult decît Au, Ag, Hg etc. În apa mării și oceanelor se află cca $4 \cdot 10^{9}$ t U. În rocile metamorfice (granit) care compun 95% din scoarța terestră conținutul de U este mai mare 3—9 g/t față de rocile sedimentare, reprezentînd doar 5% cu un conținut de U de 2 g/t. Uraniul fiind asociat în general cu rocile acide care sînt totodată și mai ușoare se va găsi în părțile superioare ale litosferei. Tehnologia existentă nu permite însă prelucrarea economică a unor astfel de roci. Deocamdată se exploatează numai acele zăcăminte care au un conținut de 1 000 ori mai mare decît rocile amintite dacă singurul element valoros este uraniul. Ținînd seama de acest ultim considerent, în practica minieră se exploatează numai acele zăcăminte a căror conținut în uraniu depășesc 1 kg/t. Cea mai mare parte din aceste zăcăminte se găsesc în rocile sedimentare care au conținutul cel mai mic. Dar rocile sedimentare conțin și zone de concentrații care satisfac cerințele unei exploatări economice.

Uraniul se află în zăcămînt sub forma de minerale adică combinații chimice formate de-a-lungul erelor geologice. În natură există cca 200 minerale care conțin U însă mult mai redus este numărul acelora care sînt exploatabile. În general predomină oxizii și silicații ca și combinațiile hidratate. Oxizii uraniului joacă rolul cel mai important din punct de vedere al mineralelor exploatabile economic.

Uraninitul este un oxid în care uraniul se află în starea tetravalentă dar formula UO_2 nu este întru totul exactă. În general prezintă formula UO_{2+x} rezultată din o parțială oxidare a uraniului atît de către oxigenul din aer cît și celui rezultat de la dezintegrarea radioactivă cînd final apare PbO eliberîndu-se un oxigen. Funcție de oxigenul din formulă este afectată culoarea mineralului astfel că odată cu creșterea O_2 peste valoarea stoichiometrică devine din negru mai deschis, totodată îi crește solubilitatea. În afară de Pb uraninitul mai conține PR și eventual Th.

Pechblenda este un oxid al uraniului de formulă U_3O_8 constituit din un amestec de oxizi ai uraniului tetra- și hexavalent. Dar ca și în cazul precedent și aici rareori valoarea oxigenului corespunde stoichio-

metric astfel că se mai poate nota, funcţie de forma în care se găseşte cu întreaga gamă între $UO_{2,16}$ ... $UO_{2,92}$. Pechblenda are culoarea neagră şi nu conţine PR sau Th.

În natură mai există aşa-numiţii oxizi negri în care uraniul se află într-o formă mai oxidată decît în pechblendă, predominînd UO_2. Cu cît gradul de oxidare al uraniului creşte cu atît se solubilizează mai uşor în acizi.

Uraninitul şi pechblenda sînt aşadar mineralele primare ale uraniului iar din acestea s-au format de-a-lungul erelor geologice printr-o serie de procese complexe mineralele secundare. Astfel UO_2 şi U_3O_8 s-au oxidat pînă la forma hexavalentă iar în prezenţa apei au apărut hidroxizi care la rîndul lor au reacţionat cu alte metale din vecinătate. Un mineral secundar de importanţă practică este carnotita, un uranovanadat de potasiu exploatat atît pentru valorificarea uraniului cît şi a vanadiului. Platoul Colorado din SUA conţine zăcăminte importante din acest mineral.

În Canada se află asociat cu titan, tantal, niobiu. Autunitul şi thorbernitul sînt uranofosfaţi de calciu hidrataţi.

Uraniul se mai găseşte în o serie de componente organice în unele zăcăminte. Dacă se ard aceste substanţe conţinutul în uraniu poate deveni apreciabil, chiar peste 10%. Astfel Suedia posedă zăcăminte de Kölm din care se extrage uraniul după o prealabilă ardere.

Marile zăcăminte de uraniu sînt răspîndite pe glob dar printre cele mai bogate trebuiesc menţionate cîteva: SUA — Colorado, Laguna, Ambrosia Lake, Wyoming, Utah; Canada — Great Bear Lake, Elliot Lake, Blind River, Athabasca Basin, Saskatchewan; Africa de Sud — Witwatersrand; Australia — Rum Jungle, Mary Kathleen, Jabiluka, Ranger, Koongara, Nabarlek (zăcăminte enorme); URSS — Kazahstan, Siberia, Ural; Cehoslovacia — Joachimov, Pribram. Cantităţi mari de uraniu se găsesc în rocile fosfatice din: SUA, Maroc, Iordania, Israel etc.

5.3. TENDINŢE ÎN ENERGETICA NUCLEARĂ

Goana după aur din trecutul nu prea îndepărtat *(gold rush)* s-a transformat în alta după uraniu. Fiecare prospector putea să primească şi să utilizeze un contor portativ cu ajutorul căruia căuta uraniul. Astfel s-au descoperit multe zăcăminte în Canada, Australia iar căutătorii de uraniu primeau recompense substanţiale. Astăzi însă acest lucru nu mai este practic posibil, prospecţiunile necesitînd o aparatură mult mai sensibilă, metode mai sofisticate şi deci mai costisitoare. Numai marile companii sau organizaţii care dispun de fonduri suficiente pot să efectueze cercetări pe baze ştiinţifice privind stabilirea surselor noi.

Necesarul de uraniu este în prezent dictat de singurul consumator existent care este producătorul de energie electrică. În realitate mai există

un consumator deloc neglijabil dar într-un număr restrîns de țări, acesta este producătorul de arme nucleare. Deoarece în cele ce urmează accentul se pune pe utilizările pașnice ale energiei nucleare, aspectul militar al problemei se va neglija.

Așadar, funcție de necesarul de energie electrică obținută pe cale nucleară este stabilită cantitatea de uraniu extrasă. În perioada anilor 1960—1970 producția de uraniu a depășit cu mult necesarul (civil și militar) ducînd la scăderea prețurilor, la închiderea minelor și la activitatea redusă a uzinelor de prelucrare. Unele țări mari producătoare au suferit mult de pe urma fenomenului.

Energia electrică necesară este direct dependentă de creșterea producției industriale. Combustibilii fosili ieftini au stat la baza obținerii acestei energii dar începînd din 1973 au intervenit și alți factori care agravează criza de energie (criza petrolului). În primul rînd crește substanțial costul energiei produsă prin mijloace clasice iar acest factor la rîndul său afectează indicele de creștere economică care în final se poate reflecta asupra necesarului de energie. Datorită îmbunătățirilor aduse în tehnologia nucleară cît și a creșterii costului energiei se ajunge la o competiție între energia produsă pe cale clasică și cea de origine nucleară. În unele tipuri de centrale nucleare energia electrică produsă este mai rentabilă decît cea rezultată în centrale clasice cu cărbune sau combustibili lichizi. Toți acești factori au dus la tendința actuală de accentuare a creșterii numărului de centrale electrice nucleare. Pentru viitor însă este destul de dificil a stabili un indice de creștere al necesarului de uraniu natural. Exită factori importanți care acționează în sens invers ca: probabilitatea contaminării mediului, stocarea marilor cantități de deșeuri radioactive de viață lungă, eventualitatea prelucrării combustibilului nuclear epuizat cu recuperarea plutoniului, introducerea reactorilor rapizi etc. Ultimii doi factori acționează în prezent într-un sens favorabil deoarece nu se întrevede introducerea reactorilor cu neutroni rapizi înainte de anul 2000 iar retratarea combustibilului iradiat nu este încurajată în multe state (opoziția opiniei publice). Așadar necesarul de uraniu va crește substanțial pînă în jurul anului 2000. După acest an intervin factorii de mai sus și probabil și alții legați de creșterea populației globului, a necesarului de energie, eventuala scădere a surselor clasice de combustibil etc. astfel că este greu de stabilit dacă va avea loc o nivelare, scădere sau creștere.

Comparativ cu anul 1976, pornind de la programele nucleare certe se consideră că pentru 1985 necesarul de uraniu va depăși un factor de creștere de trei adică se va ajunge de la 20 000 t/an la cca 70 000 t/an. Statele Unite care se află pe locul întîi au produs în 1975 cca 8 850 t/an iar în 1985 va obține cca 19 000 t/an. În 1985 marii producători cu peste 10 000 t/an U vor fi Canada, Australia, Africa de sud etc. Pentru a-și realiza programele nucleare țările de mai sus (ca și altele) și-au extins mult prospecțiunile geologice în vederea stabilirii unor noi zăcăminte

care pot fi exploatate economic. Industria prelucrătoare de asemenea și-a luat măsurile de prevedere în vederea satisfacerii unor cerințe masive de uraniu. Un rol important în producția de uraniu în orice țară îl joacă însă politica guvernului respectiv, căci spre deosebire de alte metale acesta se află sub un control riguros. A alege între o centrală nucleară și una clasică decizia se ia la nivel guvernamental funcție de factorii discutați. Restricții în livrările de uraniu au apărut deja în multe țări astfel că în prezent fiecare consumator caută să-și asigure uraniul necesar.

Numărul mare de reactori nucleari (centrale nucleare) moderați cu apă obișnuită înseamnă o mare risipă de uraniu și de aici se pot deduce ușor motivele pentru care cerințele de uraniu cresc substanțial într-un viitor apropiat. Reciclarea uraniului și a plutoniului va duce însă la o economie de uraniu. Introducerea reactorilor de tip „breeder" aduc o serie de elemente noi ca: cantitatea de Pu produsă și timpul în care acesta se poate recircula (reintroduce sub forma de combustibil) deci o economie de uraniu. Acești reactori vor fi însă operaționali în jurul anului 2000 astfel că introducerea lor va avea un impact serios asupra necesarului de uraniu în jurul anului 2025. Introducerea reactorilor avansați moderați cu apă grea și ciclu toriu se află într-un domeniu intermediar între LWR (apă obișnuită) și FBR (reactori cu neutroni rapizi).

Așadar în prezent sînt exploatate economic minereuri cu un conținut 0,1% U minim. Dar se mai pune problema prelucrării unor minereuri sărace cu un conținut 0,01—0,1% U a căror tratare chimică este mai costisitoare. La valoarea dolarului US din 1977 se consideră că uraniul este produs economic dacă costul său este de cca 60 dolari/kg U_3O_8. O sursă importantă de uraniu neglijată pînă în prezent este cea rezultată la valorificarea fosfaților naturali care se prelucrează în cantități enorme pentru îngrășăminte. Numai în SUA se scoate odată cu minereul ce se prelucrează o cantitate de 17 000 t/an U din fosfați din care doar o parte este recuperat. Uraniul extras din acidul fosforic de la fabricarea îngrășămintelor va fi produs la un cost mai scăzut.

Deoarece în ultimii ani cerințele de uraniu au crescut brusc prețul uraniului într-un concentrat a urmat aceeași tendință astfel că de la cca 20 dolari/kg în 1973 a ajuns la începutul anului 1978 (contracte noi) la peste 100 dolari/kg U. Factorii care au influențat această creștere bruscă au fost următorii: restricții la export, restricții legate de protecția mediului, tendințe inflaționiste etc. Costul uraniului va urca și mai mult dacă capacitatea de îmbogățire nu va fi mărită substanțial. Ținînd seama de acest lucru se caută să se obțină mărirea capacităților de îmbogățire prin construirea de uzine noi (EURODIF, COREDIF, URENCO). Costul uraniului îmbogățit respectiv unitatea de lucru de separare (swu) va crește foarte mult. Așa cum s-a mai arătat, politica de descurajare a reprocesării în unele țări avansate (SUA) duce la o creștere acută a cerințelor de uraniu. În prezent reprocesarea se face la o scară mai redusă dar sînt în construcție și unități mari (Anglia, Franța, URSS etc.).

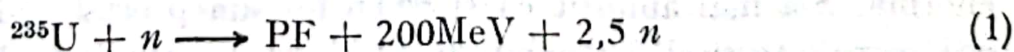
Acest lucru va duce la necesitatea construirii unor depozite speciale în care se păstrează barele iradiate (epuizate), un timp îndelungat cu blocarea unui combustibil nuclear prețios, plutoniul. În 1979 existau în lume 224 unități nucleare cu o capacitate de 108 900 MW(e) adică aprox. 7% din energia electrică produsă. SUA poseda 68 centrale nucleare cu o capacitate de 49 600 MW(e) deci cca 50% din energia electrică de origine nucleară, din lume. Restul unităților revin astfel: Anglia 33, URSS 28, Japonia 19, Franța 14, RFG 13, Canada 10 etc. Se presupune că în 1980 se va atinge o capacitate de generare de 200 000MW(e). Astfel multe țări își vor dezvolta substanțial capacitatea generării de energie electrică de origine nucleară. Japonia planifică 50 unități cu o capacitate de 50 000 MW(e) iar Franța și RFG au planuri similare pînă în 1985.

Aceste tendințe sînt explicabile dacă se are în vedere că în următorii 20 ani omenirea va consuma aprox. $250 \cdot 10^9$ t echivalent combustibil lichid în timp ce rezervele sigure de petrol sînt de $90 \cdot 10^9$ t. O situație comparabilă apare în cazul gazului metan astfel că ambele surse se vor epuiza în cîțiva zeci de ani. Combustibilul lichid și gazele produc cca 66% din energia necesară. Cărbunele, ale cărui rezerve depășesc cu cca un ordin de mărime celelalte surse menționate, le va înlocui parțial. Mai rămîn sursele sigure de uraniu care se estimează la $2 \cdot 10^6$ t precum și cele probabile de $2 \cdot 10^6$ t U care vor satisface nevoile omenirii pînă în jurul anului 2000 ținînd seama de programele de dezvoltare existente.

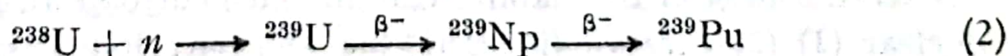
Criza actuală a petrolului, cu urmările profunde asupra economiei țărilor avansate și mai ales asupra celor în curs de dezvoltare, ca și dependența de OPEC în ce privește combustibilul lichid a făcut ca multe țări să se gîndească serios asupra unei ieșiri din impas prin găsirea unor noi surse de energie. În conjunctura actuală energia nucleară este un factor stabilizator și pentru o bună perioadă de timp singura soluție viabilă. A renunța la energia nucleară înseamnă a se introduce un factor de risc deloc neglijabil.

5.4. PROPRIETĂȚILE NUCLEARE ALE URANIULUI

Uraniul se găsește în natură într-un amestec de trei izotopi a căror abundență este următoarea: ^{238}U 99,274%, ^{235}U 0,725%, ^{234}U 0,0057%. Toți acești izotopi sînt radioactivi avînd timpurile de înjumătățire: $4{,}5 \cdot 10^9$ a, $7{,}1 \cdot 10^8$ a, și respectiv $2{,}47 \cdot 10^5$ a. Din punct de vedere practic doar ^{235}U și ^{238}U prezintă importanță prin faptul că reacționează cu neutronii astfel:



$$^{235}U + n \longrightarrow PF + 200 MeV + 2{,}5\, n \qquad (1)$$



$$^{238}U + n \longrightarrow {}^{239}U \xrightarrow{\beta^-} {}^{239}Np \xrightarrow{\beta^-} {}^{239}Pu \qquad (2)$$

Reacția nucleară (1) duce la dividerea (fisiunea) ^{235}U în două fragmente (radioactive) de mase neegale. Rezultă deci PF, o energie de

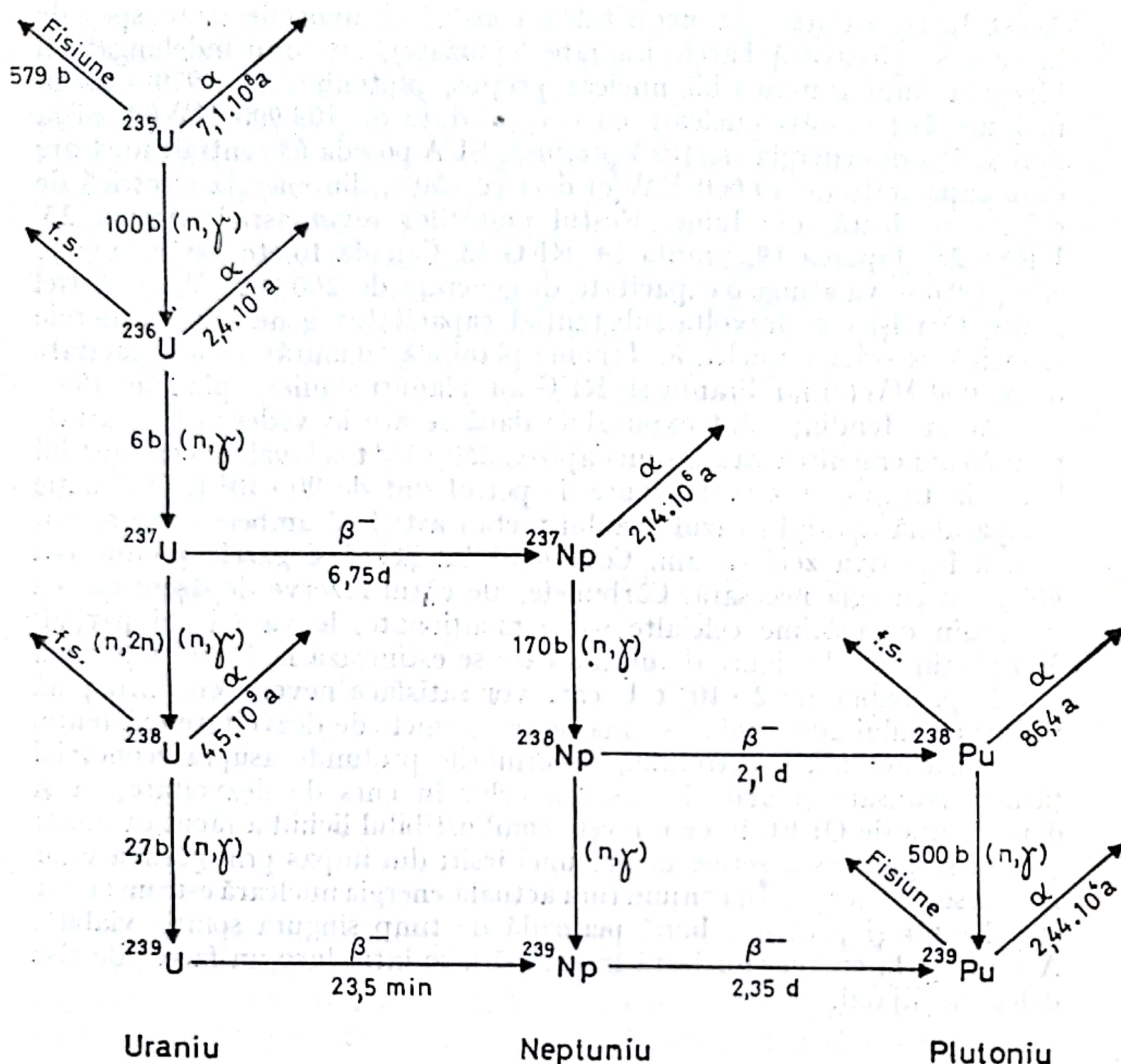


Fig. 5.1. Reacţiile nucleare ale uraniului în reactorul nuclear.

200 MeV şi în medie 2,5 neutroni. ^{238}U captează (2) un neutron trecînd în nucleul excitat ^{239} U care prin dezintegrare β⁻ trece în ^{239}Np. Acesta din urmă fiind şi el radioactiv trece prin emisie β⁻ în ^{239}Pu care ca şi ^{235}U fisionează sub acţiunea neutronilor lenţi. Aşadar aceşti doi izotopi sînt combustibili nucleari căci din procesul de fisiune se degajă o energie enormă. S-a mai amintit că şi ^{232}Th într-un proces similar (2) duce la ^{233}U care este şi el fisionabil. Reacţiile cu neutronii au loc în reactorul nuclear (1) (2) care va fi descris mai departe. Este însă important de subliniat că în reactorul nuclear au loc şi alte reacţii care se vor descrie schematic în fig. 5.1.

În schemă se arată tipul principal de dezintegrare, $T_{1/2}$, reacțiile nucleare (n, γ) și $(n, 2n)$ împreună cu secțiunile eficace exprimate în b (barni).

92 U	238 U $4,49\ 10^9$ a		234 U $2,47\ 10^5$ a				
91 Pa	α	234 Pa 1,18 m β; 234 Pa 6,7 h β	α				
90 Th	234 Th 24,1 d		230 Th $7,5\ 10^4$ a				
89 Ac			α				
88 Ra			226 Ra 1600 a				
87 Fr			α				
86 Rn			222 Rn 3,82 d				
85 At			α	218 At 2 s			
84 Po			218 Po 3,05 m	β^- α	214 Po $1,6 \cdot 10^{-4}$ s		210 Po 138,4 d
83 Bi			α	214 Bi 19,8 m	β	210 Bi 5 d	β α
82 Pb			214 Pb 26,8 m	β α	210 Pb 22 a	β α	206 Pb stabil
81 Tl				210 Tl 1,30 m	β	206 Tl 4,3 m	β

Fig. 5.2. Seria uraniului.

5.4.1. DEZINTEGRAREA RADIOACTIVĂ

Izotopii uraniului care se găsesc în natură sînt radioactivi. În procesul dezintegrării radioactive ai izotopilor U rezultă descendenți care la rîndul lor sînt și ei radioactivi ș.a.m.d. fiind vorba deci de o serie radioactivă. În fig. 5.2 este redată seria radioactivă a cărui cap este ^{238}U.

Aşadar ^{238}U prin emisie α se transformă în ^{234}Th un emiţător β^- care trece în ^{234}Pa. Acesta din urmă emite radiaţii β^- şi se transformă în ^{234}U care la rîndul său se dezintegrează α rezultînd ^{230}Th. Seria radioactivă continuă trecînd prin ^{226}Ra — un α emiţător puternic, transformîndu-se în ^{222}Rn gaz radioactiv în echilibru secular cu nucleul părinte. După o serie de dezintegrări α şi β^- se ajunge în final la nucleul stabil ^{206} Pb. În cadrul seriei ^{238}U se emit bineînţeles şi radiaţii γ căci după emisia principală nuclidul rezultat se poate găsi într-o stare excitată care se dezactivează pe această cale. Seria ^{238}U se caracterizează prin faptul că prin emisie α numărul de masă se schimbă cu patru unităţi iar numărul atomic cu două unităţi (ambele se micşorează). În cazul emisiei β numărul de masă este practic acelaşi dar cel atomic se schimbă cu o unitate. Ţinînd seama de variaţia masei se poate aplica formula generală a seriei ca fiind $4n + 2$.

^{235}U la rîndul său este capul unei alte serii radioactive, aşa-numita serie a actiniului reprezentată în fig. 5.3. Aceasta se încheie cu un izotop stabil ^{207}Pb. Seria respectă relaţia $4n + 3$.

Important de subliniat că între membrii seriei se întîlneşte echilibrul radioactiv. Exemplul clasic este ^{226}Ra (1600 a) $\longrightarrow$ ^{222}Rn (3,82 d). Echilibrele radioactive joacă un rol important în metode de analiză, stabilire a zăcămintelor de uraniu etc. Constantele de dezintegrare pentru sistemul enunţat sînt $\lambda_{Ra} \ll \lambda_{Rn}$ căci se ştie că $\lambda = 0,693/T_{1/2}$.

Numărul de nuclee radioactive al unui descendent este dat de (3)

$$N_{Rn} = \frac{\lambda_{Ra}}{\lambda_{Rn} - \lambda_{Ra}} \cdot N_{Ra}\, e^{-\lambda_{Ra} \cdot t} \tag{3}$$

şi ţinînd seama de relaţia cunoscută $N_{Ra} = N^{\circ}_{Ra} \cdot e^{-\lambda_{Ra} t}$ introdusă în (3)

$$\frac{N_{Rn}}{N_{Ra}} = \frac{\lambda_{Ra}}{\lambda_{Rn} - \lambda_{Ra}} \quad \text{dar } \lambda_{Ra} \ll \lambda_{Rn}$$

N^0 se referă la numărul de nuclee la $t = t_0$ iar N acelaşi la timpul t

$$\frac{N_{Rn}}{N_{Ra}} = \frac{\lambda_{Ra}}{\lambda_{Rn}} \quad \text{sau } N_{Rn}\lambda_{Rn} = N_{Ra}\lambda_{Ra}. \tag{4}$$

Relaţiile (4) sînt deosebit de importante căci permit calculul descendentului radioactiv. În cazul Ra-Rn apare echilibrul secular aşa cum este reprezentat în fig. 5.4. Cu 1 se notează activitatea Ra iniţial (total) pur iar 2 este activitatea datorită Ra care este şi activitatea totală a Rn în fracţiunea Ra + Rn. Cu 3 se redă curba de dezintegrare a Rn proaspăt izolat iar 4 activitatea Rn în fracţiunea Ra proaspăt purificată.

Timpul de înjumătăţire a unor componente radioactive măsurabile se determină din curba de dezintegrare (activitatea funcţie de timp (coordonate semilog). În cazul unei componente de viaţă lungă cum

este ^{238}U acest principiu nu este aplicabil. Atunci se aplică relația clasică în care viteza de dezintegrare dN/dt este dată de

$$(dN/dt) = \lambda N \tag{5}$$

unde N este numărul de atomi de uraniu iar (dN/dt) se măsoară cu contorul (eficacitate cunoscută). Desigur este necesară cunoașterea

U 92	235 U $7{,}1 \cdot 10^8$ a					
Pa 91	α	231 Pa $3{,}25 \cdot 10^4$ a				
Th 90	231 Th 25,6 h β	α	227 Th 18,7 d			
Ac 89		227 Ac 21,8 a β	α			
Ra 88		α	223 Ra 11,4 d			
Fr 87		223 Fr 21,8 m β	α			
Rn 86		α	219 Rn 3,9 s			
At 85		219 At 0,9 m β	α	215 At 10^{-4} s		
Po 84		α	215 Po $1{,}7 \cdot 10^{-3}$ s β	α	211 Po 0,5 s	
Bi 83		215 Bi 7,4 m	α	211 Bi 2,15 m β	α	
Pb 82			211 Pb 36,1 m β	α	207 Pb stabil	
Tl 81				207 Tl 4,8 m β		

← Fig. 5.3. Seria actiniului.

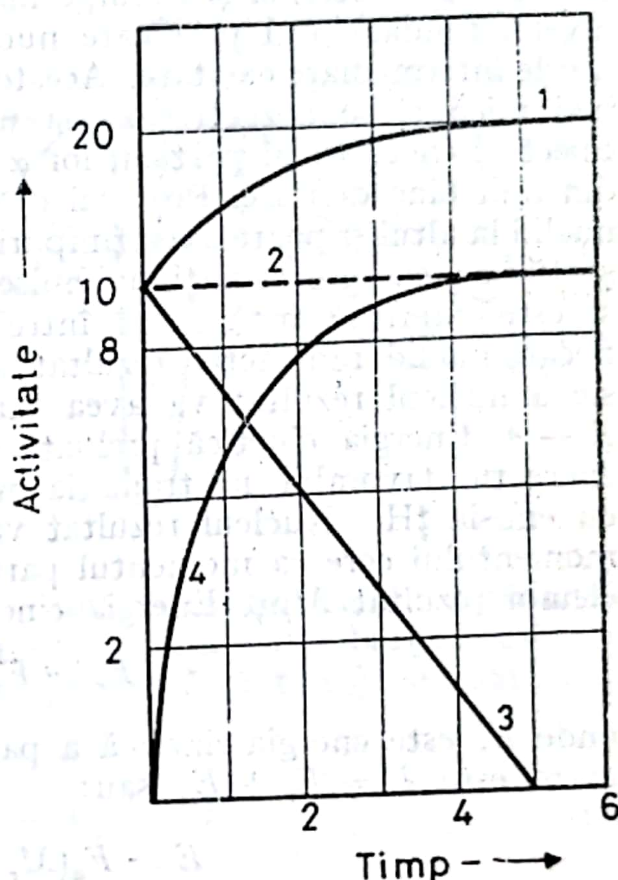


Fig. 5.4. Echilibrul secular Ra—Rn.

schemei de dezintegrare iar produsul trebuie să fie pur (se cîntărește). Concluzii se mai pot trage și din relația de echilibru, măsurînd un descendent.

Uraniul ca și celelalte elemente grele de la sfîrșitul tabloului periodic (inclusiv descendenții) se caracterizează prin emisie de particole grele α. Rutherford în 1899 este primul cercetător care pune în evidență fenomenul la minerale de uraniu stabilind totodată că radiația α este constituită din particole de He dublu ionizate.

Radioactivitatea prin emisie α se întîlnește mult mai frecvent decît cea prin emisie de alte particole grele (fisiune spontană, protonică, neutronică) datorită stabilității mari a ionilor de He cu o energie totală de legătură de 28 MeV. Energia eliberată la emisia particulei α constă din energia ei de legătură din care se scade energia necesară pentru a îndepărta doi neutroni și doi protoni. Primul factor fiind mult mai mare emisia este exotermă și decurge instantaneu. Tranziția α poate duce la nivelul fundamental prin care nucleul se dezactivează complet sau la nivele intermediare excitate. Acestea din urmă sînt în general o fracțiune mai mică și se dezactivează la nivelul fundamental prin tranziții γ. Spectrul energetic al particulelor α emise dintr-un nucleu este constituit din linii bine definite. Procesul de dezintegrare α diferă mult de la un nuclid la altul și poate avea timpuri de înjumătățire cuprinse între 10^{-7} s și 10^{15} a; energia radiațiilor emise este dependentă de viața nuclidului și este cuprinsă în general între 10—1,5 MeV. Trebuie subliniat că fiecare nuclid radioactiv rezultat are un $T_{1/2}$ bine definit. Prin emisie α nucleul rezultat va avea sarcina $Z-2$ iar masa lui va deveni $A-4$. Energia cinetică preluată de particula α provine din bilanțul energetic favorabil la tranziția nucleului (Z, A) în $(Z-2,\ A-4)$ cu emisia ${}^4_2He$. Nucleul rezultat va suferi recul. Principiul conservării momentului cere ca momentul particulei $M_\alpha v_\alpha$ să fie egal cu cel al nucleului rezultat $M_r v_r$. Energia cinetică de recul a nucleului, E_r va fi:

$$E_r = E_\alpha(M_\alpha/M_r), \tag{6}$$

unde E_α este energia cinetică a particolei α. Energia emisă la dezintegrare este $E = E_r + E_\alpha$ sau:

$$E = E_\alpha(M_r + M_\alpha)/M_r \tag{7}$$

Cea mai mare parte din energia cinetică va fi purtată de particula ușoară α. O particulă α cu energia cuprinsă între 5—10 MeV care se apropie de un nucleu greu va fi respinsă de acesta și nu va putea pătrunde prin bariera de potențial (coulombiană) care în cazul uraniului este de 25 MeV. O barieră similară va exista deci și pentru particula α din nucleu și nici aceasta nu va putea părăsi nucleul. Cu toate acestea se emit prin dezintegrare particole α de energii bine definite avînd valori cuprinse între 4—6 MeV. Explicația procesului pe cale clasică nu a fost posibilă. Gamov, Gurney, Condon (1928) au reușit să explice această comportare folosind ecuația de undă a lui Schrödinger. Dacă într-un nucleu doi protoni și doi neutroni sînt destul de apropiați și posedă momente care permit formarea ${}^4_2He$ atunci ia naștere particula α care va oscila în groapa de potențial neavînd energie suficientă pentru a putea trece peste barieră. Mecanica clasică enunță că o astfel de particulă nu va părăsi nucleul. Mecanica ondulatorie indică existența unei probabilități ca această particulă să părăsească nucleul prin efect tunel adică bariera

este transparentă. Ecuația lui Schrödinger permite calculul acestei transparențe și deci a probabilității ca particula să părăsească groapa de potențial deși posedă o energie sub înălțimea barierei. Proprietatea ondulatorie a unei particule materiale respectiv efectul tunel din cazul de față scade odată cu creșterea masei particulei. În fig. 5.5 se reprezintă o astfel de groapă de potențial. După mecanica clasică o particulă α de 5 MeV nu va părăsi groapa de potențial a cărei barieră este de 25 MeV. Ecuația lui Schrödinger (independentă de timp) este dată mai jos:

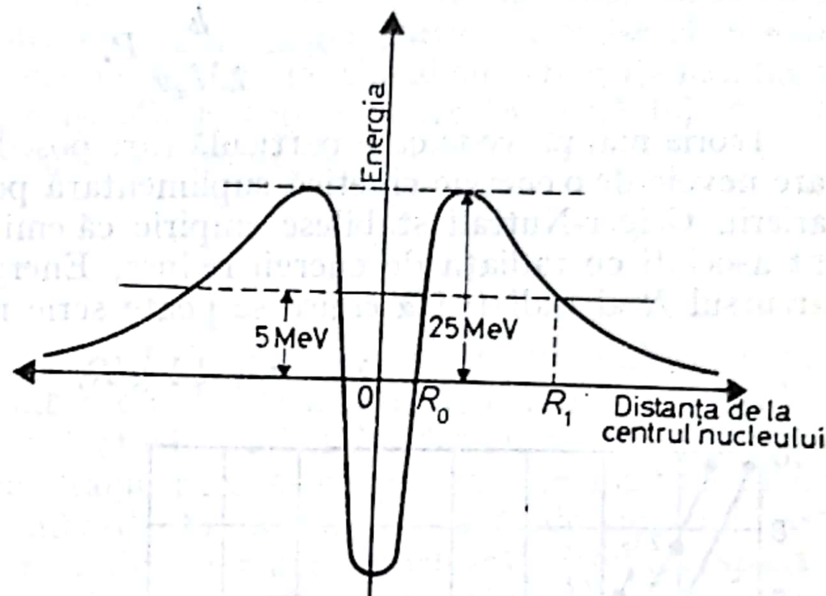


Fig. 5.5. Groapa de potențial.

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} + \frac{2m}{h^2}(E - V)\,\psi = 0 \tag{8}$$

unde ψ este funcția de undă, h cnstanta lui Planck, V energia potențială și E energia totală. Aplicînd deci ecuația (8) pentru cele trei domenii, în groapa de potențial, în barieră și în afară se deduce în final transparența și respectiv probabilitatea P ca particula α să se afle în domeniul R_0 (raza nucleului) și R_1 adică în condiția în care $V > E$ și deci:

$$P = e^{-4\pi/h\sqrt{2M_\alpha}\int_{R_0}^{R_1}\sqrt{V-E}\cdot dz}. \tag{9}$$

Astfel se determină ușor că probabilitatea de tranziție prin barieră scade cu creșterea înălțimii și lărgimii barierii. Cu cît bariera este mai înaltă cu atît $V - E$ este mai mare. Lărgimea este dată de limitele integralei. De asemenea P scade cu creșterea masei particulei. Constanta de dezintegrare λ este dată de $\lambda = Pf$, unde f este factorul de frecvență adică ține seama de frecvența cu care particula lovește pereții. Lun-

gimea de undă de Broglie a particulei α este $h/M_\alpha v$. Totodată se observă că $R_0 \simeq h/M_\alpha v$ iar $f = v/2R_0$ şi atunci:

$$f = h/(2M_\alpha R_0^2) \tag{10}$$

În aceste condiţii λ devine:

$$\lambda = \frac{h}{2M_\alpha v} P. \tag{11}$$

Teoria mai prevede că o particulă care posedă un moment unghiular l are nevoie de o energie cinetică suplimentară pentru a atinge înălţimea barierii. Geiger-Nuttall stabilesc empiric că emiţătorii α de viaţă lungă sînt asociaţi cu radiaţii de energii reduse. Energia fiind dependentă de parcursul R al radiaţiei α emise se poate scrie relaţia:

$$\lambda = a + b \log R, \tag{12}$$

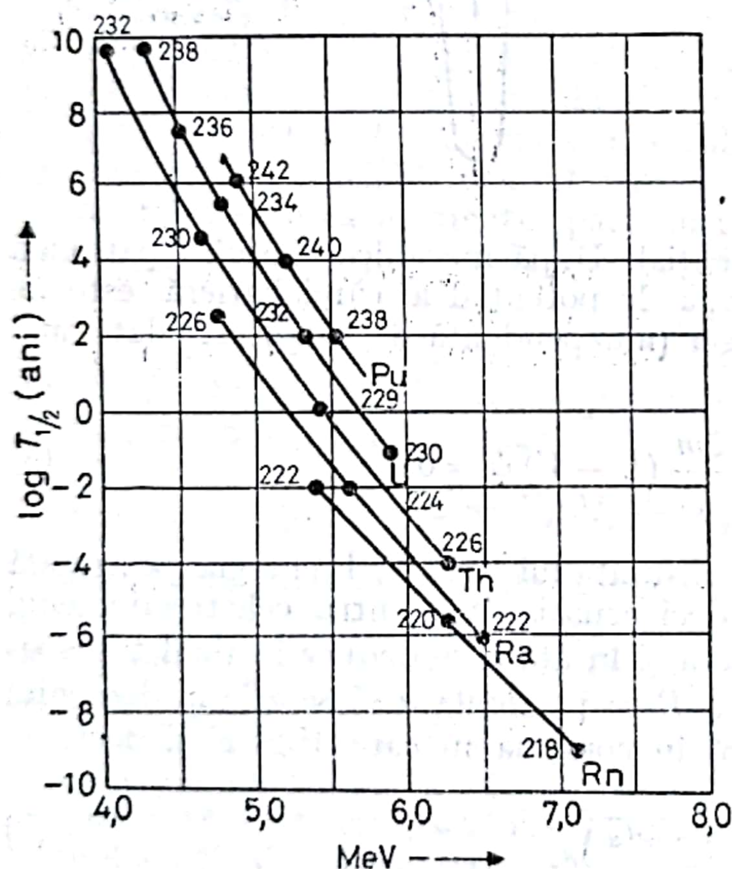


Fig. 5.6. Variaţia lui $T_{1/2}$ cu energia particulelor α pentru emiţători par-par.

unde a şi b sînt constante. Reprezentarea grafică a acestei relaţii duce la o dreaptă care caracterizează familia radioactivă. În cazul emiţătorilor α de tip par-par (excepţie fac Po şi Rn) energia radiaţiilor emise este invers proporţională cu log $T_{1/2}$ cum apare în fig. 5.6.

Fig. 5.6 permite ca în urma determinării energiei particulelor să se stabilească valoarea lui $T_{1/2}$ pentru izotopi de tip par-par. În cazul

unui izotop cu A impar, deci un număr de neutroni impar, $T_{1/2}$ va fi mai mic decît valoarea experimentală. Raportul dintre valoarea lui $T_{1/2}$ măsurat experimental și cea dedusă din figură este denumit factor de împiedicare și este o măsură a micșorării relative a dezintegrării față de un nuclid ipotetic par-par (același Z) emițînd radiații α de aceeași energie. Probabilitatea emisiei este micșorată datorită neutronului neîmperecheat. De asemenea între energia particulei emise și A există o relație care arată că energia crește proporțional cu deficiența în numărul de neutroni (pentru același Z). Excepția apare în jurul lui $A = 214$ deci pentru numărul magic neutronic $N = 126$.

5.4.2. FISIUNEA

O altă caracteristică a nucleelor grele și deci și a uraniului este legată de posibilitatea unui alt mod de dezintegrare, fisiunea spontană. În partea introductivă s-a arătat că ^{235}U bombardat cu neutroni fisionează adică se divide în două fragmente. Acest proces este însă indus de o particulă exterioară bombardantă în cazul de față de neutron. Astfel se poate vorbi de un nou tip de reacție nucleară. Fisiunea spontană însă se deosebește de cea indusă fiind un nou tip de dezintegrare radioactivă.

Din punct de vedere al stabilității nucleelor grele se poate ușor demonstra că acestea sînt instabile față de fisiunea în două fragmente egale. Aceste nuclee sînt situate la mare distanță de linia de stabilitate și deci conțin un mare exces de neutroni. Un mare exces de neutroni poate duce la dezintegrare β^- însă în cazul nucleelor grele este favorizat procesul amintit. ^{235}U se dezintegrează prin fisiune spontană cu probabilitate caracterizată prin timpul parțial de înjumătățire de $2 \cdot 10^{17}$ a în timp ce ^{254}Cf de 60 d.

Teoria fisiunii spontane este asemănătoare cu cea discutată pentru dezintegrarea α dar în primul caz bariera de potențial este foarte mare. Pentru fisiunea spontană nu este necesară intervenția unei energii exterioare pentru a provoca procesul așa cum se întîmplă la fisiunea indusă, unde neutronul aduce un surplus de energie. Fisiunea spontană a fost observată de Flerov și Petrjac la ^{238}U stabilind dependența procesului de Z și A. Una din teoriile fisiunii este cea enunțată de Bohr și Wheeler care pornește de la analogia dintre nucleu și picătura de lichid. Un nucleu greu este menținut de forțele nucleare așa cum picătura de lichid de forțele de coeziune. Picătura poate suferi oscilații care duc eventual la ruperea ei în două picături mai mici. Înainte de rupere (fisiune) picătura se alungește iar „ușurința la alungire" va determina timpul de înjumătățire (logaritmic). Fluctuațiile picăturii se tratează matematic. În acest scop se presupune că sarcinile protonilor în nucleu (repulsie) tind să deformeze picătura. Energia coulombiană a unei

sarcini uniform distribuite este dată de: $E_c = aZ^2/R$, unde a este o constantă. Energia tensiunii superficiale $E_s = bR^2$, în care b = constantă. Înainte de deformare $E_c = E_s$ iar probabilitatea de deformare se exprimă prin E_c/E_s sau Z^2/R^3. Se știe că R^3 este proporțional cu masa și deci cu Z^2/A care va determina viteza la fisiune. După datele din literatură se redă în fig. 5.7 timpul de înjumătățire funcție de Z^2/A

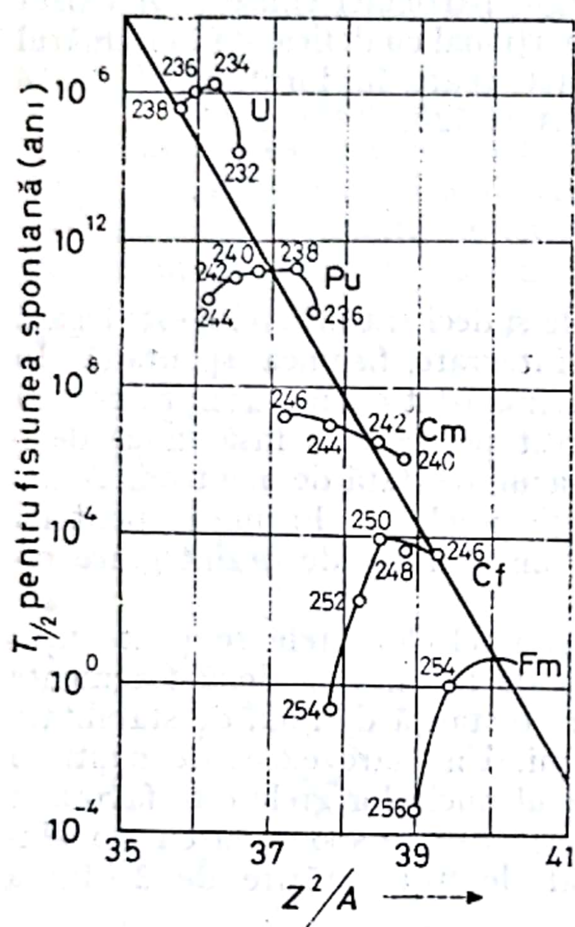


Fig. 5.7. Dependența lui $T_{1/2}$ la fisiunea spontană funcție de Z^2/A.

pentru diverse elemente (izotopi) care suferă fisiune spontană. Timpul de înjumătățire scade cu creșterea lui Z iar pe de altă parte comportarea din figură permite să se tragă concluzii și asupra elementelor nedescoperite. Din figură se remarcă faptul că este vorba numai de nuclee de tip par-par. Pentru nuclee de alt tip, timpul de înjumătățire este cu cîteva ordine de mărime superior.

Pentru ca fisiunea să aibă loc, existînd barieră de potențial, este necesară fie o energie de activare care să permită trecerea barierei fie să aibă loc fenomenul de tranziție prin efect tunel discutat deja la dezintegrarea α. Urcarea în groapă respectiv învingerea forțelor de atracție constituie bariera la fisiune. În formula semiempirică a lui von Weizsäcker, forțele de repulsie ale protonilor sînt proporționale cu $Z^2/A^{1/3}$ iar energia forțelor de atracție cu $Z^2/A^{2/3}$. Fisiunea decurge cu ușurință (viață scurtă) cînd bariera este joasă deci cînd raportul energiei care

intervine la repulsie supra energia forțelor de atracție este mai mare sau așa cum s-a stabilit Z^2/A este mare.

Cel mai important proces nuclear întîlnit la uraniu și încă la cîteva elemente este fisiunea indusă de care s-a vorbit pe scurt în introducere. Rolul deosebit jucat de acest proces în dezvoltarea energeticii nucleare nu poate fi trecut ușor cu vederea și pentru acest motiv se va insista asupra lui în acest capitol (Uraniul). De fapt acest proces a fost pus în evidență la un izotop al uraniului urmat apoi de aplicațiile bine cunoscute: reactorul nuclear și bomba atomică.

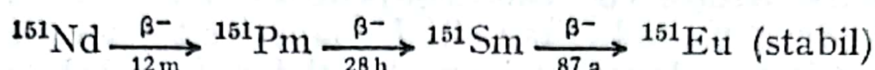
Fisiunea indusă, așa cum s-a arătat, este un nou tip de reacție nucleară. Uraniul bombardat cu neutroni lenți (Fermi 1935) a dat naștere la o serie de produse radioactive presupuse a fi transuranice. Faptul că în produsele rezultate Hahn și Strassman (1938) au descoperit izotopi ai bariului și lantanului (radioactivi) stabilesc procesul fisiunii. Mai tîrziu în ținta de uraniu bombardată cu neutroni s-au descoperit și alte produse de fisiune.

Fisiunea indusă cu neutroni nu este singurul proces de acest gen căci și alte particule cu sarcină sau chiar radiații γ energice provoacă reacția. Condiția producerii procesului este însă legată de energia particulei bombardante care trebuie să depășească bariera coulombiană.

Fisiunea indusă este procesul prin care sub acțiunea unei particule cu sau fără sarcină sau radiații γ un nucleu greu se divide în două fragmente rezultînd două elemente cu sarcini și mase mai mici. Raportul în care se află masele și sarcinile va fi discutat în cele ce urmează. Cu toate că elementele grele sînt instabile la fisiunea în două fragmente, procesul spontan nu are loc din cauza barierii de potențial. Dacă nucleele grele sînt excitate cu o energie egală cu înălțimea barierii de potențial, atunci fisiunea are loc imediat. Înălțimea barierii este de ordinul a 6 MeV pentru nuclee de la ^{232}Th la ^{242}Am. Începînd cu nucleele care posedă $A > 232$ fisiunea poate avea loc la o energie de excitare foarte joasă sau la energia zero. Pentru nuclee mai ușoare este nevoie de o energie de excitare mai mare care va trebui mărită odată cu scăderea lui A.

Izotopii fisionabili ai elementelor grele de interes imediat datorită utilizării lor în centrale nucleare la producere de energie sau ca explozibil nuclear sînt următorii: ^{235}U, ^{233}U și ^{239}Pu. Ultimii doi se produc pe cale artificială în reactorul nuclear. În cazul fisionării lor sub acțiunea neutronilor termici s-a observat că produsele rezultate provin din o serie de procese care decurg simultan iar izotopii radioactivi care iau naștere se obțin într-un număr foarte mare. Astfel s-a constatat că în afară de fisiunea simetrică, care nu predomină, rezultă și o serie de moduri de fisiune asimetrică. Aceasta din urmă este cea mai importantă, iar în cazul fisiunii de joasă energie raportul celor două mase rezultate este 2:3. Produsele fisiunii se caracterizează printr-un exces mare de neutroni și pentru acest motiv sînt β^- emițătoare. Fiecare izotop radioactiv se

va dezintegra prin emisie β^- iar descendentul său de asemenea va avea un exces de neutroni (mai mic) şi în consecinţă va urma aceeaşi cale a dezintegrării β^-. Astfel se va forma un lanţ de emiţători β^- pînă se va ajunge la izotopul stabil pentru care raportul neutroni/protoni este cel care caracterizează stabilitatea. ^{151}Nd urmează calea de mai jos:



$$^{151}\mathrm{Nd} \xrightarrow[12\,\mathrm{m}]{\beta^-} {}^{151}\mathrm{Pm} \xrightarrow[28\,\mathrm{h}]{\beta^-} {}^{151}\mathrm{Sm} \xrightarrow[87\,\mathrm{a}]{\beta^-} {}^{151}\mathrm{Eu}\ \text{(stabil)}$$

Se observă imediat că $T_{1/2}$ va creşte treptat spre nucleul stabil. A rămîne neschimbat pentru întreg lanţul de emiţători β^-. Cea mai mare parte din PF au un exces de neutroni şi foarte puţine sînt deficiente în neutroni sau sînt stabile.

În afară de PF, în procesul fisiunii însuşi se emit mai mulţi neutroni. Acest lucru este deosebit de important deoarece menţine reacţia în lanţ în reactorul nuclear, producînd un surplus de neutroni pentru alte procese. În procesul fisiunii mai rezultă radiaţii γ energice.

Uneori excesul de neutroni din produsele fisiunii este atît de mare încît după o emisie β^- se pot expulza spontan neutroni. Deşi numărul lor este mic şi apar cu o întîrziere oarecare faţă de procesul în sine (cîteva secunde) ei joacă un rol important în reglarea şi controlul funcţionării reactorului. Neutronii produşi pe această cale sînt cunoscuţi sub denumirea de neutroni întîrziaţi. Pentru ca fisiunea să aibă loc, nucleul greu trebuie să fie excitat la un anumit nivel. În general vorbind, un nucleu excitat (stare excitată) se poate dezintegra pe următoarele căi: fisiune, emisie neutronică, emisie γ. Timpurile de înjumătăţire parţiale se exprimă prin lărgimile parţiale ale nivelelor din nucleu. Un timp parţial scurt înseamnă o lărgime Γ mare care pentru fisiune, neutroni sau γ se notează Γ_f, Γ_n, Γ_γ. La o energie de excitare zero Γ_f este foarte mic dar diferit de zero datorită fisiunii spontane. La o energie de excitare egală cu energia de legătură a neutronului Γ_n este zero dar din acest moment creşte brusc. Γ_γ creşte destul de încet cu energia de excitare. Începînd de la pragul de fisiune, Γ_f începe să crească apreciabil. În cazul nucleelor cu energia de legătură a neutronului coborîtă (sau nuclee uşoare cu bariere mari la fisiune) un neutron lent poate fi capturat fără a produce fisiune. ^{235}U şi ^{238}U au energiile de legătură pentru neutronul capturat de 6,42 şi 4,76 MeV iar bariera la fisiune este de 5,5 MeV. În aceste condiţii numai ^{235}U va fisiona cu neutronul lent. În procesul fisiunii cu neutronii termici, competiţia între captura fără fisiune (n, γ) şi fisiune variază de la nucleu la nucleu. În acest caz fisiunea are loc pentru nuclee cu N impar (^{233}U, ^{235}U, ^{239}Pu) deja amintite. Secţiunile eficace la fisiune pentru izotopii din paranteză sînt de respectiv: 527,7; 579,5 şi 742,4 b iar cele de captură (n, γ) 48,6; 100 şi 265,7 b. În cazul nucleelor cu N par fisiunea este neglijabilă, iar la cele cu N impar captura neutronului duce la o excitare puternică a nucleului. În domeniul epitermic adică la energii de ordinul 0,4—100 eV secţiunea

eficace σ_f trece printr-o serie de rezonanţe care în unele cazuri coincid cu $\sigma_{(n,\gamma)}$. În acest mod se formează nucleul compus care apoi se dezintegrează pe diverse căi.

a) Modele nucleare la fisiune

Modelul picăturii de lichid. Fisiunea la energii joase a fost explicată prin intermediul nucleului compus care ia naştere din interacţia între nucleul ţintă şi neutron. Modelul de faţă porneşte de la asemănarea dintre nucleul compus cu o picătură de lichid. O picătură excitată începe să vibreze pînă cînd se va rupe în două picături mai mici. Conform teoriei, nucleul va avea o formă sferică datorită forţelor tensiunii superficiale nucleare. Tensiunea superficială este explicată prin faptul că nucleonii de la suprafaţă au mai puţini vecini decît cei din interior şi deci sînt legaţi mai slab. Tensiunea superficială micşorează energia de legătură cu un factor dependent de suprafaţă. În picătura de lichid energia de suprafaţă este produsul tensiunii superficiale şi suprafaţă. Mărirea suprafeţei necesită un lucru mecanic. Nucleul însă spre deosebire de o picătură de lichid obişnuită posedă sarcină electrică. Ultimul factor introduce deci o repulsie electrostatică cu tendinţa aducerii picăturii la o formă nesferică căreia însă i se va opune tensiunea superficială. Simetria sferică apare deci în nucleele uşoare unde repulsia coulombiană este redusă. În nucleele grele unde această repulsie este mult mai accentuată orice excitare a picăturii va duce la o vibrare puternică, însoţită de deformare care ar putea duce la ruperea picăturii, în două mai mici. În acest scop este deci necesară o energie suplimentară iniţială care să ducă la deformare (excitare) cînd în final nucleul picătură s-ar divide. Picăturile scizionate au suprafaţa mai mare deci şi energia de suprafaţă dar energia coulombiană este mult mai mică. Din această comportare apare necesitatea prezenţei barierii la fisiune (maxim al energiei potenţiale) la fel ca şi în o reacţie chimică unde ca procesul să aibă loc trebuie trecută bariera de potenţial. Aşadar prin vibraţie nucleul picătură se alungeşte, formează o şa care prin vibraţie se va deforma la maximum şi în etapa următoare picătura se va divide. Fisiunea va fi însoţită de scăderea energiei potenţiale. Bariera la fisiune se va opune procesului sciziunii nucleelor grele. Înălţimea barierii de la ^{232}Th la ^{239}Pu este de cca 6 MeV şi concordă cu calculele teoretice după modelul picăturii, dar fisiunea asimetrică este incomplet explicată. Această ultimă inconsecvenţă este tratată prin introducerea în cadrul teoriei a două şei, bariera la fisiune ar avea două maxime.

Modelul colectiv. Modelul picăturii de lichid nu elucidează toate fenomenele care însoţesc fisiunea astfel că se caută îmbunătăţirea teoriei prin modelul colectiv. Energia de excitare se transformă în energie potenţială prin fisiunea la energii joase. Nivelele de energie în nucleul deformat sînt asemănătoare cu acelea de lîngă nivelul fundamental

al nucleului sferoid. Pentru nucleul par-par acestea sînt: 0+, 2+ 4+ ... aparţinînd benzii de rotaţie dar mai există un nivel 1— aparţinînd vibraţiei nucleului. Paritatea nivelului (negativă) aparţine unui nucleu nesimetric fiind favorizată o fisiune asimetrică. La energii joase de fisiune nucleul posedă o energie de excitare internă foarte mică cînd se obţine şaua. La energii de fisiune mari energia internă în nucleu este mare la formarea şeii iar structura nivelelor este diferită. În acest caz va scădea rolul nivelelor de vibraţie 1— iar probabilitatea fisiunii simetrice va creşte. Rolul nivelelor colective este studiat din distribuţia unghiulară a produselor de fisiune raportate la momentul unghiular al particulei incidente (neutronii lenţi nu posedă moment unghiular).

b) **Randamentul produselor de fisiune**

În procesul fisiunii produsele rezultate vor avea un raport N/Z mare faţă de raportul caracteristic al stabilităţii şi deci vor suferi dezintegrări β^-. Produsele fisiunii nucleelor grele la energii joase au mase cuprinse între 72—160. Prin emisia β^- în lanţ A rămîne acelaşi. În afară de dezintegrarea β^- apare un alt mod de dezactivare a nucleului şi anume tranziţiile izomere (TI). Astfel ^{91}Sr trece în ^{91}Y^m (59%) prin β^- şi în acelaşi mod (41%) în ^{91}Y. Dar ^{91}Y^m prin TI trece în ^{91}Y. În cadrul unui lanţ de dezintegrări β^- rezultă componente bogate în neutroni cum este ^{87}Br care în afară de modul normal de dezintegrare β^- trece în ^{86}Kr emiţînd neutroni întîrziaţi. ^{88}Br, ^{89}Br, ^{99}Br, ^{93}Rb, ^{94}Rb, ^{137}I, ^{138}I emit de asemenea astfel de neutroni. În procesul fisiunii odată cu apariţia celor două fragmente sînt emişi neutronii prompţi în afară de cei întîrziaţi. Spectrul neutronilor rezultaţi demonstrează că numai o fracţiune mică este produsă de fisiunea propriu-zisă şi că restul lor provine chiar din fragmentele iniţiale şi nu din nucleul compus. Teoria evaporării explică spectrul energetic al neutronilor şi din această comportare se poate deduce originea lor. Distribuţia energetică a neutronilor emişi la fisiune este o funcţie continuă de forma:

$$\nu N_f E_m = \int_{\Delta E} E \cdot n_f(E) \cdot \mathrm{d}E \tag{13}$$

unde ν este numărul mediu de neutroni per fisiune, N_f numărul mare de procese de fisiune, n_f numărul total de neutroni emişi, $\nu = n_f/N_f$ iar E_m energia cinetică medie a neutronilor. Spectrul energetic al neutronilor emişi la fisiunea izotopilor grei este dat de o relaţie aproximativă: neutroni/unitatea de energie (normalizat) la un neutron $= 0{,}484 \cdot e^{-E} \cdot sh\sqrt{2E}$, unde E este energia neutronilor în MeV. Neutronii prompţi

au în general energii cuprinse între 1—2 MeV dar sînt detectați și cei de 10 MeV. Valoarea medie a lui $\bar{\nu}$ în fisiunea cu neutronii termici pentru ^{235}U, ^{233}U și ^{239}Pu este de respectiv: 2,43; 2,54 și 2,9. Trebuie subliniat că valoarea lui $\bar{\nu}$ creşte cu energia. În procesul fisiunii cu neutronii termici sînt emise și radiații γ „prompte" cu o energie de 8 MeV. Spectrul energiilor este și aici continuu. Razele γ prompte sînt emise imediat din fragmentele rezultate, la fel ca neutronii prompți, și nu din nucleul compus, fapt stabilit din măsurători prin coincidență. În procesul fisiunii se mai pot emite și fragmente ușoare dar într-o măsură mult mai mică (α, protoni, deuteroni, tritiu, Li, Be etc.).

Problema se pune însă și cantitativ și atunci se introduce noțiunea de randament la fisiune. Determinarea fragmentelor inițiale este foarte dificilă căci acestea se dezintegrează foarte rapid iar aplicarea unei metode radiochimice este rareori posibilă. Într-o serie de β^- emițători rezultați la fisiune un membru oarecare poate să provină fie din procesul în lanț fie chiar el să apară direct. Componenta poate deci proveni de la două surse. Produsele cu același A aparțin unui lanț de dezintegrări β^- și cum determinarea fiecărui membru nu este în general posibilă se preferă determinarea randamentului cumulativ. Spre deosebire de randamentele independente care se referă la anumite componente rezultate imediat la fisiune, randamentul cumulativ determină cantitatea totală a unei componente a lanțului adică include atît randamentul independent ca și randamentul prin care rezultă din dezintegrarea altor precursori. În cazul unui component care în final este stabil, randamentul cumulativ este și randamentul lanțului. Randamentul cumulativ al lanțului $Y_{(A)}$ este:

$$Y_{(A)} = \frac{\text{Numărul nucleelor de masă } A}{\text{Numărul de nuclee fisionate}} \cdot 100\% \qquad (14)$$

Deci $Y_{(A)}$ este suma randamentelor independente iar din fisiune se obțin două fragmente, deci suma randamentului lanțului va fi 200%. Uneori însă nuclidul $^{A}_{Z}X$ este stabil. În acest caz randamentul independent poate fi determinat. Nuclidul $_{Z+1}^{A}X$ este denumit nuclid ecranat iar randamentul lui se poate măsura. Pentru unele produse de fisiune în stare gazoasă se aplică aceleași considerente. O reprezentare grafică a randamentului lanțului față de A pentru ^{235}U fisionat cu neutroni lenți este dată în fig. 5.8. Pentru fragmentul $^{A}_{Z}X$ randamentul independent și cel cumulativ apar în tabelul 1. Se remarcă imediat din tabel tendința de scădere a randamentului independent spre sfîrșitul lanțului și deci randamentul maxim s-ar afla pe la mijloc. Randamentul cumulativ va fi practic același spre sfîrșit. De aici se poate trage concluzia că este de preferat deter-

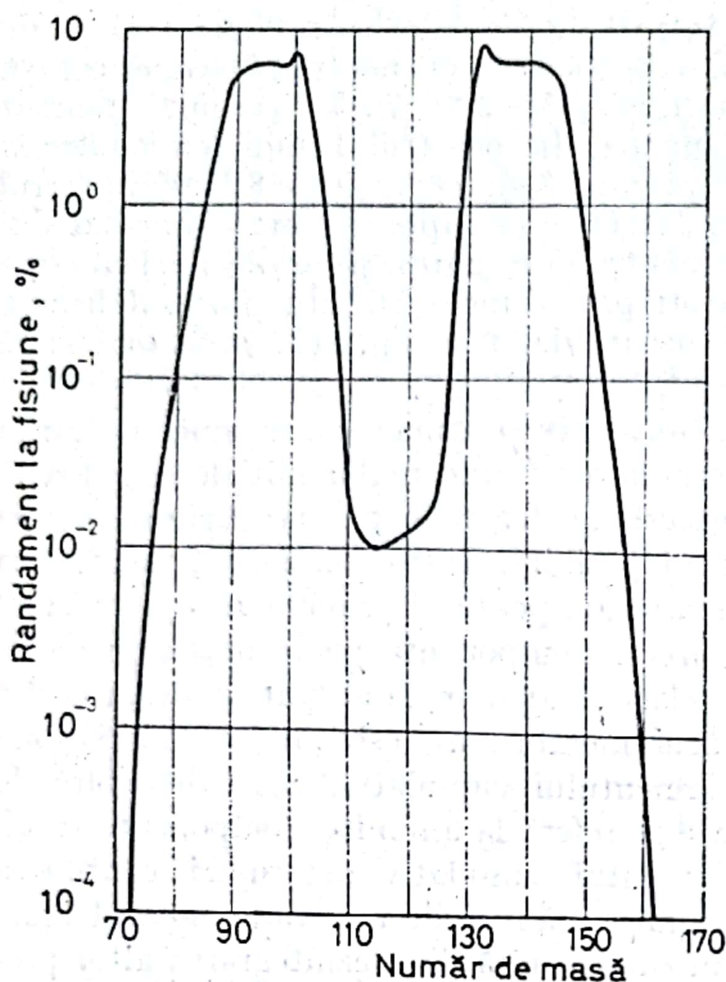


Fig. 5.8. Randamentul la fisiunea cu neutroni lenți (^{235}U).

Tabelul 1

Nuclid	Randament independent %	Randament cumulativ %
${}^{A}_{Z}X$	—	5
${}^{A}_{Z+1}X$	3,1	8,1
${}^{A}_{Z+2}X$	0,6	8,7
${}^{A}_{Z+3}X$	0,002	8,7
${}^{A}_{Z+4}X$	—	8,7

minarea radioactivității componentelor de la sfîrșit care se află înaintea celor stabile. Desigur cu ajutorul spectrometriei de masă se poate determina randamentul cumulativ al ultimului membru stabil. Fig. 5.8 prezintă două maxime cu un minim pronunțat între ele. Valoarea minimă corespunde masei de cca $A=118$, adică a fisiunii ^{236}U în două fragmente egale, proces destul de improbabil. Fisiunea simetrică are loc cu o probabilitatea redusă spre deosebire de cea asimetrică care prezintă maxime la $A = 95$ și $A = 138$. Randamentul unui fragment oarecare este egal cu randamentul numărului de masă complementar. Suma ma-

selor fragmentelor se află situată în jurul valorii de 233 explicabil prin neutronii emiși la fisiune. În ce privește cele două maxime un studiu mai aprofundat arată că pentru neutronii lenți apar neregularități caracteristice prin două vîrfuri pentru ambele fragmente. La fisiunea ^{235}U vîrful $A = 134$ și $A = 100$ complementarul său prezintă randamente maxime explicate prin efectul păturilor. Fragmentele cu $N = 82$ deci în jurul valorii $A = 134$ au un randament mare ca urmare a stabilității nucleului cu număr magic 82. Pentru complementarul său $A = 100$ sînt valabile aceleași considerații. Energia de legătură a neutronului al 83-lea este foarte redusă iar fragmentele cu $A = 135$ vor trece în $A = 134$ eliminînd un neutron prin evaporare și atunci randamentul masei $A = 134$ va fi mai mare decît cel al masei $A = 135$. Dar creșterea randamentului lui 134 se face afectînd pe 135 și de aici alura maximului curbei randament-A. Conform teoriei se presupune că inițial curba fisiunii nu prezintă aceste vîrfuri înaintea emisiei neutronului și că fragmentul cu $A = 136$ ar putea emite doi neutroni mărind astfel randamentul lui $A = 134$. Pe de altă parte datele experimentale au demonstrat că fig. 5.8 suferă modificări în cazul fisiunii cu neutroni lenți cînd se trece de la un izotop fisionabil la altul. Poziția fragmentului greu de pe curbă nu suferă modificări pînă la ^{252}Cf, dar curba fragmentului ușor este deplasată comparabil cu cea a ^{235}U. Explicația acestei comportări constă în stabilitatea nucleelor situate în domeniul $Z = 50$ și $N = 82$ iar poziția maximului fragmentului ușor este dependentă de complementarul său fragmentul greu.

În cele discutate pînă în prezent s-a descris numai fisiunea cu neutroni lenți. Fisiunea cu neutroni rapizi este și ea deosebit de importantă și nu se poate neglija. În fisiunea cu neutroni rapizi curba randamentului suferă diverse modificări funcție de numărul de masă al elementului care fisionează ca și de energia neutronului. În cazul fisiunii ^{232}Th cu neutroni de 3 și 14 MeV s-au observat schimbări importante. La 14 MeV are loc o deplasare a maximului fragmentului spre mase mai joase cu creșterea energiei inițiale de excitare. Deplasarea curbei fragmentului ușor este mai puțin schimbată spre mase mai ușoare. În schimb la 3 MeV se emit în medie 2,3—2,4 neutroni iar la 14 MeV 3,6—4. Curba fisiunii din fig. 5.8 are un raport maxim/vale de 650 pentru neutronii lenți dar la 14 MeV alura se schimbă raportul devenind 65. Trecînd la fisiunea ^{231}Pa cu neutroni de 3 MeV curba randament-A are forma normală asimetrică cu raport maxim/vale de 100. Maximele sînt situate la $A = 91$ și 138 cu un randament de 7,2%. La energia de 14 MeV în afară de fisiunea asimetrică apare un al treilea maxim situat în domeniul fisiunii simetrice. Picurile (maximele) se găsesc la $A = 92$, 114 și 136 cu randamente absolute pentru fisiunea asimetrică 6,8% iar pentru cea simetrică de 2,48%. Valoarea lui $\bar{\nu}$ este de 4,25. Raportul asimetric/simetric este de 2,6. Acest raport este de 5,2 pentru ^{235}U și de 9,4 pentru ^{238}U la o energie a neutronilor incidenți de 14 MeV. Pentru acești izotopi

fragmentele ușoare la randamentul maxim sînt 96 și 98 iar cel greu 138. Comportarea ^{231}Pa apare și în cazul altor elemente fisionabile. În fig. 5.9 este redat exemplul ^{231}Pa deja discutat.

Așa cum s-a mai amintit, fisiunea mai poate fi produsă de particule cu sarcină sau de radiații γ energice. În cazul particulelor cu sarcină

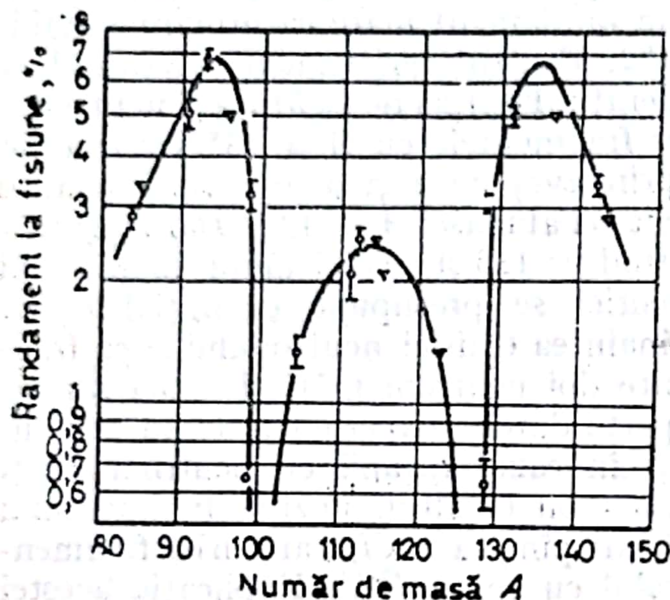


Fig. 5.9. Randamentul la fisiunea ^{231}Pa cu neutroni de 14,7 MeV.

este necesară trecerea barierii de potențial iar începînd de la pragul reacției secțiunea eficace va crește mult. În acest proces va avea loc o competiție cu reacția de spalație. Secțiunea eficace la fisiunea ^{235}U crește treptat cu energia neutronului. De la 10 MeV secțiunea eficace σ_f crește continuu iar natura particulei incidente ca: neutron, proton, deuteron, particulă α etc. exercită o influență redusă. Peste 100 MeV σ_f nu mai crește pentru nuclee cu prag redus la fisiune și $Z > 90$. Pentru nuclee cu barieră mare la fisiune $Z < 85$ σ_f crește rapid începînd de la pragul fisiunii care crește odată cu scăderea lui Z. Tendința de nivelare nu mai apare nici chiar la energii de sute de MeV.

Distribuția maselor rezultate la fisiune depinde de energia de excitare iar probabilitatea dividerii în două fragmente cu mase egale crește, odată cu mărirea energiei de excitare. În fig. 5.10, este redată curba fisiunii ^{239}Pu cu deuteroni de diverse energii. Odată cu mărirea energiei de excitare, adîncimea văii scade iar în final fisiunea în două fragmente egale este cea mai probabilă. O comportare similară apare în cazul fisiunii ^{235}U indusă cu particule α de diverse energii. Fisiunea nucleelor mai ușoare cum este ^{209}Bi cu ajutorul deuteronilor de 22 MeV este redată printr-un singur maxim deci numai fisiunea simetrică se poate lua în considerare. Pentru nuclee ceva mai grele cum este ^{226}Ra fisionat cu protoni apar trei maxime corespunzător fisiunii simetrice și asimetrice. Odată cu micșorarea lui Z, fisiunea are loc la energii de ordinul zecilor de MeV și va domina fisiunea simetrică. La energii mari au loc și reacții

de spalație cînd se emit diverși nucleoni în general neutroni. În domeniul GeV deosebirea dintre spalație și fisiune este greu de determinat.

Fisiunea poate să mai aibă loc și cu ajutorul ionilor grei.

Fotofisiunea, studiată de la Th în sus, indică un prag de reacție de 5 MeV iar între 10—20 MeV apare o rezonanță mare care corespunde rezonanței reacției (n, γ).

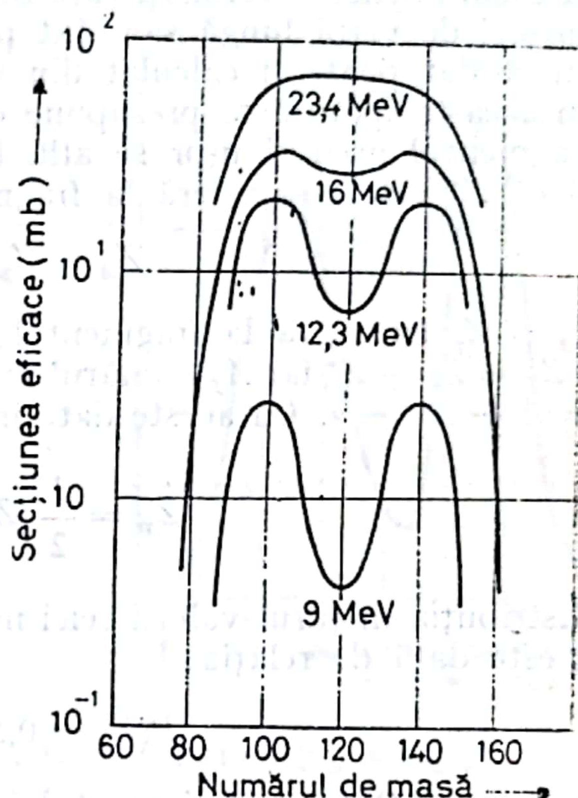


Fig. 5.10. Fisiunea ^{239}Pu cu deuteroni de diferite energii.

Randamentul la fisiune se determină prin măsurători de radioactivități pentru componentele rezultate. Se poate introduce un purtător neradioactiv, apoi se efectuează separarea chimică. În continuare se fac măsurători absolute iar dacă nu este posibil măsurători relative. În ultimul caz trebuie făcută o raportare la o determinare absolută. ^{140}Ba sau ^{99}Mo sînt izotopii de referință mai des întîlniți. Măsurătorile β^- cu contori proporționali dau rezultate bune însă actualmente există și alte posibilități bazate pe spectrometrie γ. Schema de dezintegrare a nuclidului trebuie să fie cunoscută. Spectrometria de masă poate da de asemenea rezultate bune. În măsurători absolute este necesară stabilirea numărului total de fisiuni cu ajutorul contorilor (de fisiune) sau dacă se cunoaște σ_f se poate folosi un detector de flux.

c) Distribuția sarcinilor la fisiune

Distribuția valorilor lui Z în procesul de fisiune este greu de stabilit datorită variației rapide a acestora prin dezintegrare β^-. Randamentele independente permit stabilirea modului în care are loc distribuția pro-

tonilor şi neutronilor. Sarcina cea mai probabilă formată la fisiune Z_p va avea o valoare mai mică decît Z_A corespunzător stabilităţii pentru masa A. Acest lucru este uşor de presupus ştiind că pentru nucleele fisionabile factorul de stabilitate reprezentat prin N/Z este mare faţă de nucleele uşoare. Determinarea unor randamente independente a permis schiţarea unor modele de distribuţie a sarcinilor. Acest lucru este posibil în cazul nuclizilor ecranaţi care nu au precursori radioactivi sau cu precursori de viaţă lungă sau sînt precursori gazoşi separabili. Z_p pentru un A dat poate fi calculat din ipoteza „deplasării egale de sarcină". În această ipoteză se presupune că sarcinile cele mai probabile pentru fragmentul greu şi uşor se află la distanţă egală de linia stabilităţii. Dacă Z_p^* şi Z_A^* se referă la fragmentul uşor atunci:

$$Z_A - Z_p = Z_A^* - Z_p^* \tag{15}$$

Z_A şi Z_p se referă la fragmentul greu. Sarcina nucleului fisionabil va fi $Z_f = Z_p + Z_p^*$ iar A_f numărul de masă al nucleului fisionabil este $A_f = A + A^* + \bar{\nu}$. Cu aceste date introduse în (15) se obţine:

$$Z_p = \frac{1}{2}(Z_A - Z_A^* + Z_f). \tag{16}$$

Distribuţia în jurul valorii celei mai probabile Z_p are o formă gaussiană şi este dată de relaţia:

$$P(Z) = 0{,}565 \cdot e^{-(Z-Z_p)^2}. \tag{17}$$

în care $P(Z)$ este randamentul independent la fisiune al componentei caracterizate prin Z şi A împărţit cu randamentul cumulativ pentru masa A.

Un alt caz limită porneşte de la presupunerea că N/Z_p este acelaşi pentru ambele fragmente şi deci va fi egal cu N/Z caracteristic nucleului fisionabil. Aceasta este ipoteza „distribuţiei neschimbate de sarcină". Diferenţa între aceasta şi cea a deplasării egale este mică dar ultima satisface la descrierea fisiunii la energii joase.

d) Energia fragmentelor de la fisiune

În procesul de fisiune se eliberează o energie foarte mare care se distribuie imediat între produsele rezultate: cele două fragmente, neutronii prompţi, una sau mai multe raze γ prompte. Varietatea diverselor procese care au loc la fisiune va duce la un mare număr de posibilităţi în distribuţia energiei. Cele două fragmente vor prelua cea mai mare parte din energia produsă. Dar după procesul fisiunii cele două fragmente însăşi vor fi o sursă potenţială de energie, prin faptul că se dezintegrează emiţînd radiaţii β^-, neutroni întîrziaţi, cuante γ, neutrini etc.

Valoarea lui Q din reacție poate să varieze în intervalul a cîțiva MeV și ea crește cu masa nucleului fisionabil devenind cca 200 MeV la uraniu. Q are valoarea pozitivă dar cu toate acestea există în general o barieră la fisiune. Fragmentele principale la fisiune cel greu și cel ușor de mase m_g și m_u posedă vitezele v_g și v_u iar momentele se conservă

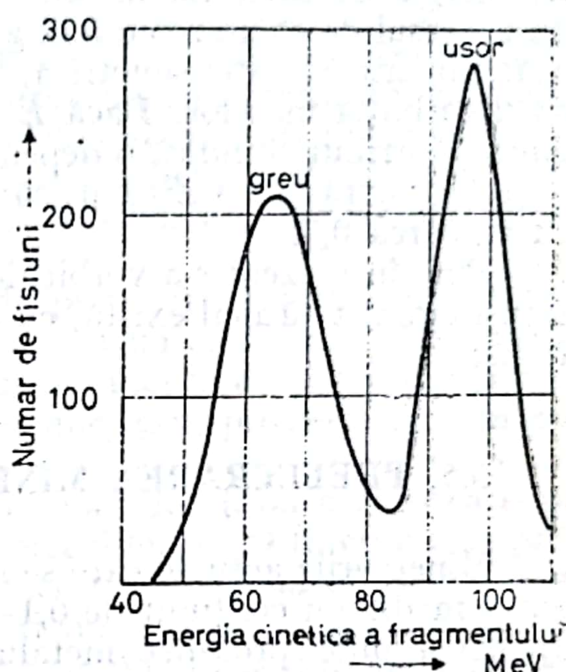


Fig. 5.11. Distribuția energiei pe fragmentele rezultate la fisiune.

astfel că: $m_u v_u = m_g v_g$ iar energiile cinetice se iau: $m_u^2 v_u^2 = m_g^2 v_g^2$

$$m_u E_u = m_g E_g \text{ sau } (E_u/E_g) = m_g/m_u \tag{18}$$

deci energiile fragmentelor rezultate la fisiune sînt invers proporționale cu masele. Determinările experimentale efectuate prin metoda timpului de zbor sau măsurători cu contor au dus la stabilirea energiei cinetice a fragmentelor. Rezultatele obținute reprezentate în o diagramă număr fisiuni-energia fragmentelor MeV apar în fig. 5.11.

Se redau mai jos cîteva valori ale energiei cinetice în MeV la fisiunea cu neutroni lenți pentru cele două fragmente.

	^{233}U	^{235}U	^{239}Pu
Fragment ușor	100	99	101
Fragment greu	67	68	72
Total	167	167	173

Valorile date sînt medii ținînd seama de fluctuațiile apreciabile care intervin și care sînt de ordinul ± 20 MeV. În afară de valorile de mai sus se va ține seama că mai intervine energia cinetică a celor 2,5 neutroni eliberați la fisiune care va fi de cca 5 MeV precum și de energia de legătură 12 MeV. Radiațiile γ prompte duc aproximativ 8 MeV. Însumînd și aceste energii se ajunge la cca 192 MeV care este în concordanță cu

valoarea teoretică $Q = 192$ MeV. Dar ţinînd cont şi de energia eliberată de fragmente prin dezintegrare se ajunge la cca 200 MeV, per proces de fisiune.

În ce priveşte distribuţia energiei cinetice a fragmentelor la energii înalte s-a constatat că valoarea medie $\bar{E}$ depinde într-o măsură redusă de energia de excitare. La un moment dat $\bar{E}$ devine aproape constant. În procesul de excitare cu ioni grei la energii mari distribuţia energetică a fragmentelor este simetrică, cu un singur maxim, în concordanţă cu distribuţia maselor. Dacă $\bar{E}$ nu depinde de energia de excitare, lărgimea distribuţiei indică o dependenţă de energia de excitare a nucleului compus, iar raportul Z^2/A joacă de asemenea un rol important începînd cu valoarea 0,7.

Pînă în prezent s-a vorbit de fisiunea în două fragmente dar trebuie totuşi amintit că mai există, cu o mică probabilitate, aşa numita fisiune ternară.

5.5. PRELUCRAREA MINEREURILOR DE URANIU

Minereurile actuale care se exploatează pentru extragerea uraniului au în medie un conţinut de 0,1—0,3%U. La concentraţii atît de reduse aplicarea unor procedee metalurgice este practic imposibilă fiind total neeconomică. Singura cale aplicată şi astăzi este tratarea pe cale umedă a minereurilor în vederea recuperării uraniului. Iniţial s-a pornit de la cunoştinţele existente privind recuperarea altor elemente utile însă în decursul anilor procedeele aplicate au suferit diverse modificări în vederea obţinerii uraniului la un cost cît mai scăzut.

5.5.1. PREPARAREA MINEREURILOR

Prelucrarea unor minereuri de uraniu cu un conţinut atît de scăzut duce la dificultăţi de ordin tehnic şi totodată la costuri ridicate. Încă de la început s-a căutat să se concentreze şi să se înnobileze minereurile de uraniu folosind procedeele cunoscute de preparare. Prepararea minereurilor permite ca prin aplicarea unor procedee fizice ieftine să se separe din minereul brut două fracţiuni: un produs îmbogăţit în element util „concentrat" şi un altul însărăcit „steril". Prepararea minereurilor joacă un rol tot mai important pe măsură ce zăcămintele de minereuri bogate în elemente utile se epuizează. Astfel una dintre cele mai întîlnite metode aplicate la scară industrială este flotaţia. Principiul ei este bine cunoscut. Minereul fin măcinat este menţinut în suspensie prin barbotare cu aer şi prezenţa unor reactivi specifici. Particulele minerale aderă selectiv la bulele care se formează separîndu-se astfel fracţiuni de concentrat de element util.

În prezent există și alte procedee de preparare însă se pare că flotația ocupă primul loc. Aplicarea acestor procedee la minereurile de uraniu nu au dat întotdeauna rezultatele scontate. Astfel încercările de preparare gravitațională a pechblendei pe mase oscilante, medii dense, cîmp centrifugal etc., au condus la rezultate nesatisfăcătoare. Separarea magnetică nu poate fi aplicată deoarece mineralele de uraniu nu posedă proprietăți magnetice.

Flotarea minereurilor uranifere rareori a dus la rezultate încurajatoare deoarece concentratul obținut depășea cu puțin conținutul uraniului din minereu iar sterilul avea încă suficient uraniu pentru a nu putea fi eliminat. În Franța însă s-a aplicat cu succes flotația unui minereu de uraniu în care acesta se afla ca fosfat dublu de uraniu și plumb situat într-o masă cuarțoasă.

Dacă în general prin procedeele de preparare amintite nu se pot obține concentrate de uraniu valorificabile și un steril care să se poată elimina se poate însă realiza scindarea minereului în două sau mai multe fracțiuni care apoi se tratează mai economic, prin procedee hidrometalurgice adecvate.

Prin astfel de procedee s-au separat două fracțiuni care fiecare au fost prelucrate chimic prin metode complet diferite. O fracțiune se pretează atacului acid iar cealaltă s-a prelucrat pe linie alcalină deoarece avînd un conținut ridicat de carbonați nu suportă o tratare acidă, și se evită consumurile prohibitive de reactivi. Dacă un minereu are un conținut în carbonați de peste 8% (calciu, magneziu etc.) el nu poate fi atacat prin tratament acid (în general acid sulfuric). Astfel se separă prin flotație o fracțiune de sulfuri care va fi supusă atacului acid și alta de carbonați ce va suferi un atac alcalin.

Printre procedeele fizice de preparare a minereurilor mai trebuie amintit „claubajul" adică alegerea manuală a minereurilor bogate.

Datorită faptului că minereurile de uraniu sînt radioactive a apărut o metodă nouă de preconcentrare a lor: sortarea radiometrică. La început ea era diferită de claubajul obișnuit prin faptul că alegerea manuală după aspectul exterior a fost înlocuită cu măsurarea radioactivității bulgărului de uraniu (minereu) cu un contor. Desigur procedeul a fost mult perfecționat dar cu toate acestea eficacitatea lui depinde de gradul de dispersie a mineralului în masa de minereu. Dacă mineralele de uraniu sînt uniform dispersate în masa minereului atunci sortarea radiometrică este ineficace. Neuniformitatea distribuției uraniului, adică contrastul dintre mineralul de uraniu și steril duce la posibilitatea separării adică la realizarea unei preconcentrări, deoarece sterilul este eliminat. Sortarea radiometrică însă se bazează pe măsurarea radiațiilor γ emise în cea mai mare parte de radiu deci un rol important în precizia metodei îl joacă echilibrul radioactiv. Rezultatele apar eronate dacă uraniul din zăcămînt a fost spălat iar radiul mai insolubil a rămas. Desigur pot să apară și situații inverse justificate de alte fenomene. În ambele variante

se introduc coeficienții de corecție corespunzători. Modul cel mai simplu de sortare radiometrică constă în a măsura radioactivitatea vagoneților la gura minei. Acei vagoneți care nu posedă o radioactivitate prestabilită sînt eliminați. Stațiile de control radiometric pot fi automatizate. O stație de sortare este constituită din cîteva agregate principale: sistemul de detecție, mecanismul de triere și transportoarele. Un astfel de sistem este lesne de imaginat. Inițial s-au folosit contori G—M dar în prezent se preferă contorii cu scintilații care au o eficacitate mult mai mare pentru radiațiile γ. Sistemele de detecție oricare ar fi ca și cele de triere trebuie să fie foarte rapide. Minereul este alimentat continuu (bulgări) pe o bandă transportoare. Deasupra benzii se află sistemul de contori care măsoară continuu radioactivitatea materialului. Activitatea măsurată este transformată în curent care acționează printr-un sistem electromagnetic asupra unei pîrghii cuplate cu un schieber situat pe partea superioară a benzii. Detectarea radioactivității acționează instantaneu schieberul care trimite minereul radioactiv la un bunker iar sterilul este eliminat pe bandă. Un rol important în sortarea radiometrică îl joacă mărimea bulgărelui deci întreg sistemul este asociat cu o ciuruire corespunzătoare deoarece cantitatea de uraniu cît și radioactivitatea bulgărelui sînt proporționale cu mărimea lui. O clasare granulometrică este importantă pentru buna desfășurare a procesului. Altfel s-ar putea întîmpla ca bulgării mari și săraci să fie trecuți la uraniu iar cei mici și bogați la steril. Uneori se practică spălarea prealabilă a minereului mai ales atunci cînd acestea sînt sfărîmicioase. Minereurile bogate în uraniu sînt uneori mai friabile și deci există posibilitatea ca pulberea bogată în element să adere la bulgării de steril și să falsifice măsurătorile. Spălarea se face într-un clasor.

Astăzi există aparatură de sortare mult perfecționată în care procesul poate avea loc în subteran. Contorii sînt asociați cu dispozitive fotoelectrice care măsoară dimensiunea bulgărelui și introduce corecțiile de rigoare. Analiza prin activare cu neutroni a fost de asemenea utilizată în acest scop. Alte metode sînt bazate pe sisteme optice ce permit detectarea cuarțului, constituent principal al minereului care apoi este eliminat. Concentrarea radiometrică înlătură în mod frecvent cca 40—50% din steril și astfel ușurează mult prelucrarea hidrometalurgică din etapa următoare, cu efecte economice apreciabile.

5.5.2. HIDROMETALURGIA URANIULUI

a) Atacul minereului

Complexitatea chimică a minereurilor de uraniu și faptul că au un conținut redus în element util 0,1—0,3% U pun probleme deosebite pentru cercetător. De la început trebuie însă amintit că în condițiile care

apar singurul procedeu de prelucrare este cel hidrometalurgic care a fost aplicat cu succes în multe alte domenii ale metalurgiei extractive. Dacă în timpul celui de al doilea război mondial s-a pus problema obținerii uraniului cu orice preț în prezent situația este complet diferită. Conținutul redus al uraniului în minereurile ce se exploatează presupune stabilirea unor procedee optime de prelucrare pe cale umedă în vederea solubilizării elementului. În continuare se caută extragerea uraniului într-o formă solidă cît mai pură care să satisfacă cerințele impuse de energetica nucleară. În final se obține un element combustibil care poate fi utilizat în reactorul nuclear. Pentru a solubiliza uraniul dintr-un minereu oarecare acesta trebuie adus la o granulație potrivită pentru a fi atacat cu ușurință într-un timp cît mai scurt de un reactiv chimic stabilit ca optim. Astfel hidrometalurgia începe cu o serie de operații mecanice pregătitoare care în general se reduc la următoarele: sfărîmare (concasare), măcinarea minereului la dimensiuni de 0,085—0,100 mm, clasare pe fracțiuni, desecare. În unele cazuri are loc și o spălare a unor săruri solubile. Existența unor combinații ale uraniului greu solubile presupune efectuarea unei prăjiri prealabile atacului chimic de solubilizare. În practică prăjirea poate fi simplă cînd o serie de minerale se transformă în oxizi mai ușor de prelucrat sau se poate face o prăjire clorurantă cînd în prezența NaCl transformarea duce la cloruri (solubile).

Tipul de mineralizație impune calea chimică de atac. Așa cum s-a mai amintit uraniul se află în minereuri sub forma primară sau secundară. În timp ce prima formă este mai greu solubilizată, ultima fiind oxidată la forma hexavalentă este mult mai ușor adusă în soluție. Astăzi indiferent de tipul de mineralizație, s-au impus la scară industrială două procedee de leșiere cu variantele respective. Cele două procedee sînt: leșierea acidă cînd reactivul de atac este un acid mineral și leșierea alcalină cînd se folosește ca agent de atac în general carbonatul de sodiu (Na_2CO_3). În toate cazurile se preferă ca agent de leșiere un acid mineral însă atunci cînd ganga din minereu conține carbonați (calcită, dolomită, magnezită) ce depășesc 5—8%, aplicarea procesului acid este neeconomică. În acest caz se aplică tehnologia alcalină folosind Na_2CO_3 care este un reactiv mai puțin agresiv decît acidul mineral și frecvent va duce la randamente de extracție mai mici. Procedeul acid folosește ca reactiv de atac aproape întotdeauna acidul sulfuric atît datorită calităților sale cît și considerentelor economice. În cazul leșierii acide se ating randamente de solubilizare de 95—99% iar în varianta atacului alcalin de ordinul 85—90%.

După solubilizarea uraniului urmează separarea fazei lichide de cea solidă (steril). Aceasta se face funcție de modul în care a avut loc atacul dar în general se presupune că faza solidă cu cea lichidă s-au aflat într-un contact intim și s-au menținut ca atare pînă la desăvîrșirea reacției. Separarea celor două faze se face în general prin decantare și filtrare. Există desigur și alte variante care vor fi discutate mai tîrziu.

Din soluţia care conţine elementul util, acesta poate fi precipitat sau atunci cînd nu este posibil din cauza diluţiei poate fi recuperat prin schimb ionic sau extracţie cu solvenţi organici. Soluţiile finale concentrate sînt tratate chimic pentru a obţine un precipitat. În general produsul este impur şi va fi prelucrat în continuare pentru a atinge o puritate înaltă necesară scopurilor nucleare.

b) Pregătirea minereului pentru atac

Înainte de atacul propriu-zis minereul trebuie adus la granulaţia potrivită. În acest scop bulgării mari sînt supuşi concasării în una sau mai multe trepte după necesităţi pînă se obţin granule de 12 mm sau chiar mai mici. În continuare are loc o măcinare pînă la fineţea de 0,15 mm. Procesul decurge în mori cu bile sau bare pe cale umedă iar pulpa obţinută este destul de diluată. Pulpa este supusă unei îngroşări care uneori ajunge la 60—70% solid. În alte variante se foloseşte măcinarea autogenă adică moara se alimentează cu bulgări de toate mărimile. Procesul decurge pe cale umedă. În aceste condiţii consumul de energie electrică este mai redus, decît în varianta clasică cu concasare, măcinare în mori cu bile etc.

Materialul ce iese din moară este trecut la un ciur de 5 mm iar granulaţia +5 mm este returnată la măcinare. Materialul trecut prin ciur este dirijat spre un clasor unde partea fină din preaplin este separată că produs finit. Nisipurile de la clasor sînt trimise şi ele din nou la măcinare.

În varianta concasor-mori cu bare, mori cu bile (cale umedă) se poate de asemenea intercala un clasor care separă fracţiunea măcinată fin de nisipuri care se întorc la măcinare. În cazul alimentării cu şisturi uranifere are loc o concasare la dimensiunea minimă apoi se efectuează o separare cu ajutorul ciururilor pe diverse granulaţii constatîndu-se că şi conţinutul de uraniu este dependent (mai mult sau mai puţin) de mărimea particulei. Minereurile pe bază de coffinit şi pechblendă cu o gangă complexă concasate la o granulaţie mică indică pentru fracţiunea 0—2 mm o creştere a conţinutului de uraniu cu micşorarea granulometriei.

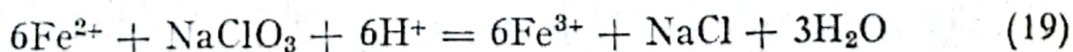
CO_2 care impune linia de atac (alcalin sau acid) joacă şi el un rol important deoarece distribuţia lui poate fi de asemenea dependentă de clasa granulometrică. În cazul minereului uranifer prelucrat de Utah Construction and Mining Company la uzina Lucky Mc Mill datorită umidităţii mari a acestuia după o concasare primară, urmează o uscare într-un cuptor rotativ. În continuare are loc o a doua concasare a materialului uscat care este stocat. Etapa următoare de prelucrare are loc în mori cu bare (umed) iar pulpa obţinută este trecută la atacul acid.

c) **Atacul acid**

Pulpa de minereu conține apă atunci cînd intră în instalația de tratare chimică cu acid. Cantitatea necesară apă:solid se află în general în raport 1:1. O diluție mai mare este de nedorit deoarece va duce la concentrații reduse în uraniul solubilizat. O pulpă cu mai puțină umiditate prezintă dezavantajul unui contact mai redus între acidul din faza apoasă și granula de minereu. Cu cît granula de minereu este mai mică cu atît și randamentul de extracție este mai mare. În practică se constată că o micșorare a granulometriei sub 0,15 mm duce la un consum exagerat de energie la măcinare și apoi apar probleme după terminarea reacției de solubilizare, etapa de separare a celor două faze. Temperatura la rîndul ei este favorabilă procesului însă în cazul atacului acid nu se pune un accent deosebit pe acest parametru. Timpul de reacție este dependent de mărimea granulei, de viteza de agitare, temperatură, concentrația acidului etc. O scurtare a timpului de reacție este dictată de agitare respectiv contactul cît mai intim între cele două faze. Acest lucru se realizează în condiții optime folosind vase de agitare de construcție specială. Un randament mărit la extracție se obține prin aplicarea principiului clasic folosind vase de reacție în contra curent, adică acidul proaspăt întîlnește faza solidă cea mai epuizată iar acidul bogat în uraniu pulpa proaspătă.

Astăzi atacul minereurilor cu un conținut 0,1—0,3%U se face aproape numai cu H_2SO_4. În cazul minereurilor de uraniu cu un conținut mare s-a folosit și HNO_3. Aceste minereuri însă s-au epuizat iar atacul sulfuric este preferabil și datorită faptului că sulfurile prezente, substanțele organice în general reducătoare ar consuma un exces de acid HNO_3 în eventualitatea că acesta din urmă s-ar folosi la leșierea acidă. Pe de altă parte acidul sulfuric este mai ieftin. Un alt avantaj al acestuia este legat de etapa următoare de prelucrare a soluțiilor în varianta cu schimbători de ioni solizi cînd speciile complexe anionice formate sînt mult mai selectiv reținute decît cele rezultate din mediu azotic. În cazul minereurilor bogate în uraniu HNO_3 era justificat căci soluțiile obținute puteau fi trecute la purificarea prin extracție cu solvenți organici.

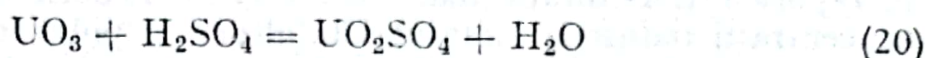
S-a mai amintit în acest capitol că U VI este mult mai ușor solubilizat decît U IV. Atunci cînd uraniul se va găsi în minerale primare ca uraninit sau pechblendă se va căuta să se efectueze oxidarea lui. În acest scop în mediul acid de atac se va introduce un oxidant eficace și care va fi accesibil. Oxidarea cu aer este lentă astfel că se preferă introducerea unui oxidant chimic. Acesta din urmă nu oxidează direct uraniul ci acționează asupra Fe II:



$$6Fe^{2+} + NaClO_3 + 6H^+ = 6Fe^{3+} + NaCl + 3H_2O \quad (19)$$

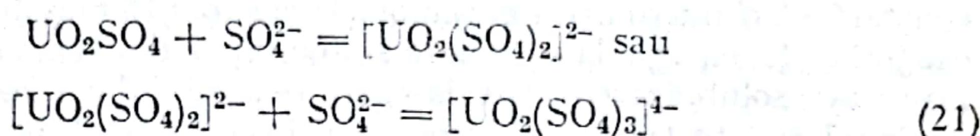
Fe III oxidează U IV acționînd ca un catalizator de transfer electronic în oxidarea UO_2. Se presupune că Fe^{3+} este adsorbit pe suprafața

UO_2. Controlul mediului oxidant se face prin măsurarea potențialelor redox care trebuie să fie între 400—500 mV menținînd un mediu de 0,5 g/l Fe III. După oxidarea UO_2 la UO_3 ultimul reacționează imediat cu H_2SO_4 astfel:



$$UO_3 + H_2SO_4 = UO_2SO_4 + H_2O \quad (20)$$

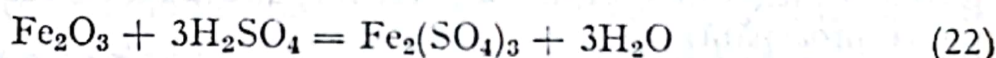
Datorită faptului că în soluție acidul depășește concentrația stoichiometrică se formează specii anionice complexe de forma:



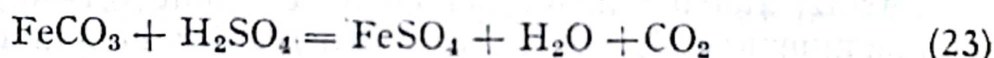
$$UO_2SO_4 + SO_4^{2-} = [UO_2(SO_4)_2]^{2-} \text{ sau}$$

$$[UO_2(SO_4)_2]^{2-} + SO_4^{2-} = [UO_2(SO_4)_3]^{4-} \quad (21)$$

Alte componente existente în minereul de uraniu reacționează și ele cu acidul ducînd uneori la deranjamente. La temperaturi ridicate silicații formează acid silicic coloidal care se poate depune cauzînd înfundări mai ales la filtrări. Aluminiul este prezent ca aluminosilicat (argilă) sau bauxită. Funcție de stabilitatea compusului prin atac se formează $Al_2(SO_4)_3$. În minereuri fierul este întotdeauna prezent ca oxid, carbonat etc., cînd au loc reacțiile:



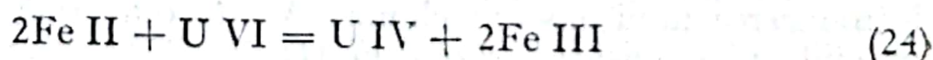
$$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O \quad (22)$$



$$FeCO_3 + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2O + CO_2 \quad (23)$$

Sulfatul feric este foarte solubil și la concentrații mari poate hidroliza. Carbonații la rîndul lor reacționează complet cu acidul mărind considerabil consumul astfel că în aceste cazuri se preferă atacul alcalin. Pe de altă parte $CaCO_3$ va duce la $CaSO_4$ insolubil care se depune pe conducte, utilaje etc. iar $MgCO_3$ la $MgSO_4$ foarte solubil care deci va impurifica soluțiile.

Potențialul redox al Fe III/Fe II în condiții standard este 770 mV față de 330 mV al cuplului U VI/U IV astfel că oxidarea în mediu acid decurge complet spre dreapta. Desigur aceste valori pot suferi modificări funcție de concentrații. Uneori complexarea unuia din componenți de mediul prezent poate duce la schimbări substanțiale ale potențialelor redox. Astfel în mediu de H_3PO_4 are loc o complexare avansată a Fe III astfel că potențialele redox sînt inversate și următoarea reacție este atunci posibilă:



$$2\text{Fe II} + \text{U VI} = \text{U IV} + 2\text{Fe III} \quad (24)$$

Comportarea Fe III în procesul oxidării U IV este dată în fig. 5.12 în care apare rolul oxidantului, consumul de acid. Consumul de acid este dependent de caracterul mineralogic al minereului ca și de condițiile de leșiere. Consumul de acid și maximul de uraniu solubilizat se află

pentru valori ale raportului solid/lichid 1,25—1,75 cînd şi cantitatea de impurităţi dizolvate este minimă. Timpul de atac ca şi mărimea granulei supusă reacţiei afectează randamentul extracţiei.

Reacţia chimică de solubilizare a uraniului decurge în vase de reacţie cilindrice sub agitare puternică pentru a se evita depunerile de

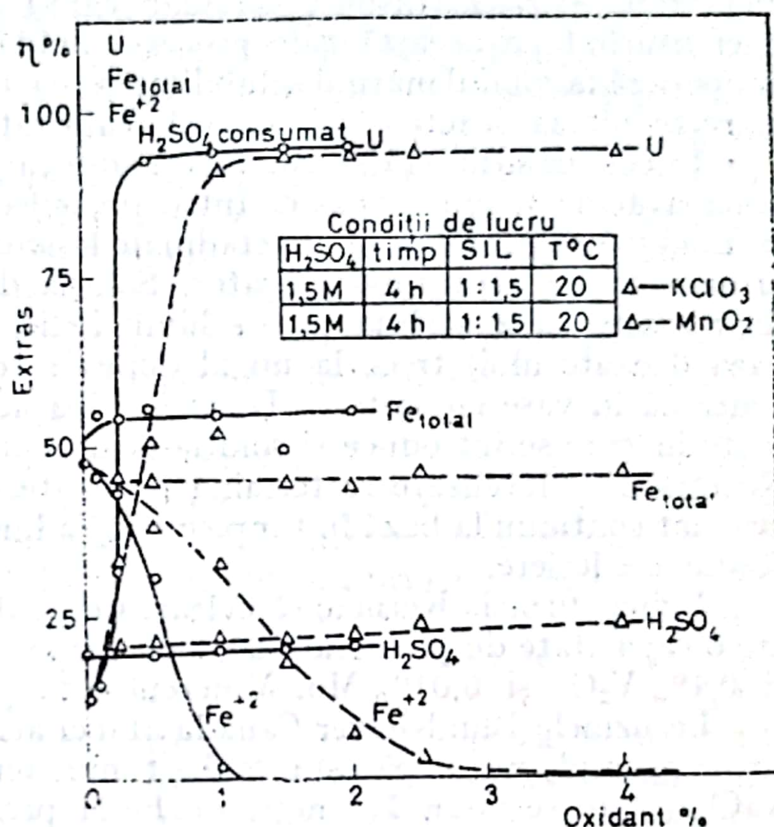


Fig. 5.12. Influenţa oxidantului asupra extracţiei uraniului şi fierului. Oxidarea fierului şi consumul de acid sulfuric.

material solid şi totodată a menţine în contact intim cele două faze. Vasele de reacţie sînt prevăzute cu agitatoare mecanice şi au o funcţionare continuă. De obicei ele sînt situate în cascadă pentru a asigura timpul necesar reacţiei. Acestea sînt construite din tole de oţel şi sînt căptuşite cu materiale speciale pentru a rezista la coroziunea chimică şi totodată trebuie să reziste şi la eroziunea provocată de fracţiunile dure din minereu, mai ales la partea inferioară. În tehnologia uraniului sînt larg răspîndite vasele de reacţie de tip pachucas. Acestea prezintă marele avantaj că nu au nici o piesă în mişcare. Ele constau dintr-un vas cilindric cu o înălţime de 4—5 ori mai mare decît diametrul şi la partea inferioară sînt terminate conic. În general un pachucas are înălţimea 10—15 m iar diametrul 3—4 m. Exact în centrul pachucasului se află fixat un tub de 1/10 din diametrul lui, iar acesta intră pînă la cca 0,5 m de la partea inferioară. În interiorul acestui tub se introduce altul mult mai subţire prin care intră aer comprimat (aerolift) de 2—3 atm. Aerul barbotînd în tub formează un amestec pulpă-aer care avînd densitate mai mică urcă în tubul central pînă ajunge la partea superioară unde deversează în pachucas. Circuitul urmează acum un sens invers, sus-

pensia cade la fund și este luată din nou de aerolift. Procesul continuă menținînd omogenitatea pulpei în vas. Agitarea pneumatică în pachucasuri este foarte eficientă iar aerul respectiv oxigenul oxidează componentele reducătoare micșorînd astfel consumul reactivilor chimici de oxidare. Tot la baza pachucas-urilor se mai poate introduce aer prin membrane poroase dispuse circular care-l dispersează în bule foarte mici ușurînd pe această cale procesul oxidării. Înălțimea hidrostatică acționează favorabil mărind solubilitatea oxigenului însă temperatura deși mărește viteza reacției micșorează cantitatea oxigenului solubilizat.

În cele ce urmează se vor descrie cîteva procese tehnologice privind leșierea acidă a minereurilor. Între procedeele aplicate în SUA cel de la Lucky Mc Mill folosește un stadiu de leșiere (vase cu agitare mecanică) urmată de un decantor-îngroșător. Soluția decantată trece la un clarificator apoi la absorbția prin schimb ionic. Materialul îngroșat (de la baza decantorului) trece la un al doilea stadiu de leșiere unde reacția continuă în vase cu agitare. De aici pulpa acidă trece la patru îngroșătoare în care se introduce și soluția acidă epuizată de la schimbul ionic. Reacția de solubilizare se termină în aceste decantoare iar sterilul este evacuat continuu la bază în timp ce soluția limpede este trecută la primul stadiu de leșiere.

Uzina firmei Kermac Nuclear Corp. din Grants (New Mexico) are o capacitate de prelucrare de 3500 t/zi minereu care conține 0,15% U și 0,4% V_2O_5 și 0,01% Mo. Minereul este prelucrat pe linie acidă.

La uzinele Blind-River Canada atacul acid se face cu 5—7% H_2SO_4 iar consumul nu depășește 50 kg/t minereu. Oxidantul folosit este $NaClO_3$ care se adaugă funcție de Fe II prezent. Durata atacului este de 50 ore iar randamentul de solubilizare al uraniului de 95%. Minereul supus atacului se află în general sub forma de brannerit adică titano-tantalo-niobat de uraniu precum și pechblendă și uraninit. Deoarece în mod curent prelucrarea acidă a minereurilor necesită la leșiere o concentrație de 1 N H_2SO_4, în cazul minereurilor refractare de la Blind River este necesară o agitare puternică cu aer sau mecanică iar temperatura de lucru optimă este 70°C. Concentrația acidului liber este menținută la peste 50 g/l în tot timpul leșierii care uneori poate dura 70 ore. Din cauza timpului de ședere îndelungat, vasele de reacție mari sînt căptușite cu cauciuc iar agitatoarele se înlocuiesc frecvent. Datorită refractarității minereului acesta este măcinat fin.

În Portugalia la Urgeirica instalația nouă efectuează leșierea acidă în patru vase de reacție de 30 m³ fiecare prevăzute cu agitare mecanică și aer comprimat. Separarea fazelor solid-lichid se face concomitent cu spălarea pulpei epuizate în patru îngroșătoare în contracurent. Se adaugă floculant pentru a ușura decantarea.

O uzină din SUA de la Shirley Basin folosește pentru leșierea acidă ca și uzinele din Africa de Sud vase de tip pachucas. Același lucru este valabil pentru unele uzine din Estul Europei. În acest caz finețea la

măcinare trebuie să fie mai avansată pentru a se evita segregarea. În primul stadiu de leşiere care constă din pachucasuri se introduc pulpa cu 60% solide, în prezenţa acidului. În prima treaptă de leşiere (Shirley Basin) se introduce şi soluţia de la al doilea decantor-îngroşător. De la prima leşiere se trece la decantorul-îngroşător primar. Soluţia decantată trece la un clarificator şi apoi la recuperarea uraniului prin schimb ionic. Îngroşatul primar trece la al doilea stadiu de leşiere. La prima leşiere timpul de retenţie de două ore asigură 60% extracţie, pulpa fiind acum diluată la 20% solide. Al doilea stadiu de leşiere constă din trei pachucas-uri. Tot aici se adaugă şi acidul şi oxidantul necesare reacţiei. Timpul de retenţie este de 14—16 ore iar temperatura cea a mediului ambiant. În aceste condiţii se asigură un randament de extracţie de 98%. Materialul ce se descarcă de la al doilea stadiu de leşiere trece la cinci îngroşătoare convenţionale în contracurent. Sterilul ultimului decantor-îngroşător este eliminat. Consumul de acid este de 40 kg/t minereu, iar cel de oxidant de 1kg/t minereu.

În alte sisteme de leşiere acidă în vase cu agitare (pachucas sau mecanice) separarea fazelor se face cu decantoare-îngroşătoare (Dorr) în contracurent prevăzute cu spălare. Solubilizarea se continua chiar şi la acest stadiu. O îmbunătăţire se poate realiza prin o spălare mai avansată pe filtre rotative. Unele scheme tehnologice prevăd astfel de filtre care însă necesită mare suprafaţă de filtrare. Filtrarea se face în două-trei trepte cu spălare intermediară.

Minereurile de uraniu convenţionale aprovizionează actualmente centralele nucleare în funcţiune. Într-un viitor apropiat trebuie însă valorificate resursele enorme de uraniu neconvenţionale care, deşi mai sărace, nu pot fi neglijate. Astfel este cunoscut că şisturile negre, fosfaţii, granitul şi în final apa mării sînt resurse importante de uraniu. Unele dintre ele, ca fosfaţii naturali, au început să fie valorificate la scară industrială.

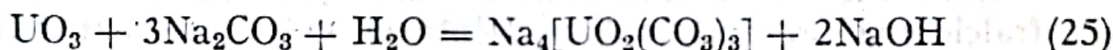
Suedia care posedă zăcăminte mari de şisturi negre (bituminoase) cu un conţinut de 0,03% U îşi pune problema valorificării complexe a acestora. Totodată se propune recuperarea energiei calorice din arderea lor. După operaţiile de preparare, concasare, măcinare, filtrare uraniul este solubilizat cu acid timp de 6 zile la cca 60°C prin percolare în contracurent. Consumul de acid este de 60 g/t minereu iar randamentul de recuperare 79—85%. Leşierea se efectuează în 7 percolatoare (vase mari) căptuşite antiacid. Acestea sînt prevăzute la bază cu pietriş pentru filtrare. În percolator masa de minereu este fixă. După leşiere reziduul solid este neutralizat cu 5% calcar şi se va depozita în zona minei (mină deschisă). Depozitul se va acoperi cu calcar şi pămînt pentru a nu schimba peisajul.

Procedeul francez. După operaţiile obişnuite de pregătire, minereul măcinat este leşiat cu acid sulfuric la 60°C cînd are loc solubilizarea uraniului. După terminarea reacţiei are loc filtrarea soluţiilor uranifere.

Filtratul este tratat cu lapte de var la $pH = 3$ cînd se depun elemente considerate impuritate sub formă de: sulfaţi de Ca, Fe, fosfaţi de metale etc. După o nouă filtrare soluţia limpede se neutralizează în continuare cu lapte de var la pH 6,5—7. În aceste condiţii uraniul este precipitat ca diuranat de calciu. Precipitatul se filtrează iar soluţiile se aruncă. Turta obţinută conţine 20% U iar după uscare se transportă la uzina de purificare. Avantajul procedeului constă în faptul că se obţine un concentrat ieftin care apoi se poate transporta la distanţă la o uzină centrală de purificare.

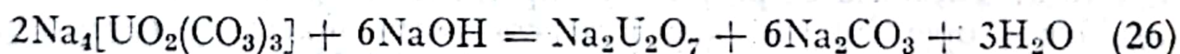
d) Atacul alcalin

Atacul alcalin al minereurilor de uraniu se impune cînd ganga are un conţinut ridicat de carbonaţi iar consumul prohibitiv de acid exclude leşierea acidă. Reactivul folosit la leşierea alcalină este aproape întotdeauna Na_2CO_3. Acesta prezintă proprietatea de a dizolva uraniul hexavalent trecîndu-l într-un complex foarte solubil şi stabil, uraniltricarbonatul de sodiu UTNa de formulă $Na_4[UO_2(CO_3)_3]$. În atacul alcalin ca şi în cel acid este necesară oxidarea mineralelor primare în care uraniul se află sub forma U IV. Oxidarea cu aer este posibilă şi frecvent singura aplicată. În cazul minereurilor mai refractare este necesar un oxidant chimic care însă trebuie să fie eficace în mediu alcalin. Reacţia de bază care are loc la atacul alcalin este următoarea:



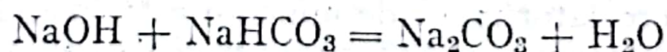
$$UO_3 + 3Na_2CO_3 + H_2O = Na_4[UO_2(CO_3)_3] + 2NaOH \quad (25)$$

Deoarece carbonatul este un reactiv mai slab decît acidul sulfuric reacţia de solubilizare durează de 2—3 ori mai mult, în general 20—80 ore. Urmarea firească este că şi randamentul de extracţie este mai scăzut, în general 80—90%. Din reacţia (25) se remarcă o creştere a alcalinităţii mediului deoarece din proces rezultă NaOH. Prezenţa NaOH ar putea duce la distrugerea complexului urmată de precipitarea DUNa (diuranat de sodiu):



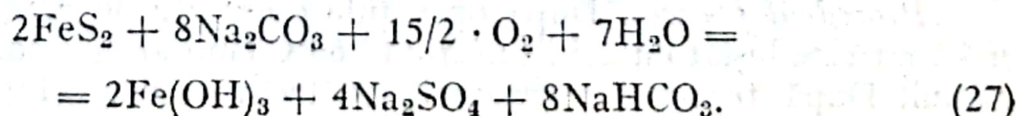
$$2Na_4[UO_2(CO_3)_3] + 6NaOH = Na_2U_2O_7 + 6Na_2CO_3 + 3H_2O \quad (26)$$

Pentru a preîntîmpina reacţia de insolubilizare, soluţia alcalină de carbonat va conţine şi o cantitate de $NaHCO_3$ care va neutraliza alcalinitatea liberă astfel:



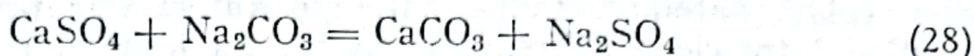
$$NaOH + NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O$$

Soluţia alcalină reacţionează însă şi cu alte componente ale minereului şi în special cu sulfurile care sînt foarte dăunătoare:

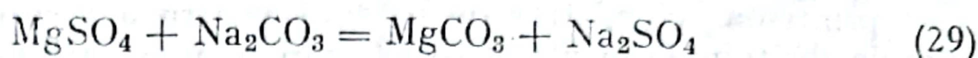


$$2FeS_2 + 8Na_2CO_3 + 15/2 \cdot O_2 + 7H_2O =$$
$$= 2Fe(OH)_3 + 4Na_2SO_4 + 8NaHCO_3. \quad (27)$$

Pirita va consuma aşadar o cantitate apreciabilă de sodă dar bicarbonatul rezultat poate asigura neutralizarea alcalinităţii de care s-a vorbit. Pe de altă parte sulfaţii de Ca şi Mg pot şi ei consuma reactivii de atac:



$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4 \quad (28)$$



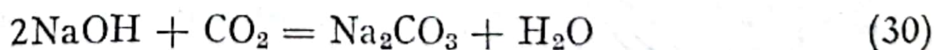
$$MgSO_4 + Na_2CO_3 = MgCO_3 + Na_2SO_4 \quad (29)$$

Din aceste reacţii rezultă Na_2SO_4 care se poate acumula şi care are o influenţă dăunătoare asupra răşinilor schimbătoare ce se vor utiliza în etapa următoare. Un conţinut de sulf de 1% în minereu este de nedorit şi în acest caz minereul este supus flotaţiei care va separa fracţiunea de sulfuri (destinat atacului acid) de fracţiunea de carbonaţi destinată atacului alcalin. Ambele fracţiuni conţin uraniul în cantităţi ce nu pot fi neglijate.

În afară de sulfuri se mai pot solubiliza prin atacul alcalin şi alte elemente ca: Mo, V, Si, P etc. Cu toate acestea soluţiile obţinute prin tratamentul alcalin sînt mult mai pure decît cele rezultate la atacul acid.

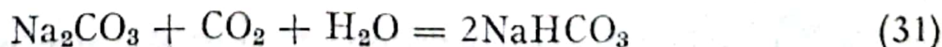
Conform lucrărilor lui Bunuş et al. sulful se acumulează ca urmare a recirculării soluţiei de atac, lucru de care trebuie să se ţină seamă într-un procedeu industrial.

În general soluţiile obţinute conţin 1—2 g/l U în timp ce Fe, Ca, Mg, Al depăşesc fiecare această concentraţie pentru atacul acid. În cazul soluţiilor alcaline impurităţile sînt de ordinul fracţiunilor de g/l. În eventualitatea precipitării directe a uraniului în varianta acidă, concentratul obţinut este de 8—10% U în timp ce în cea alcalină ar atinge 50—60% U. Aşadar varianta alcalină se pretează unei precipitări directe în timp ce varianta acidă are un conţinut prea mare de impurităţi şi desigur prea scăzut în uraniu. Precipitînd DUNa cu ajutorul NaOH specia complexă UTNa este distrusă. Din reacţia deja amintită rezultă şi Na_2CO_3 care se va putea recircula în instalaţie. Excesul NaOH necesar reacţiei de precipitare trebuie însă neutralizat înainte de reutilizarea sodei la atacul minereului. Acest exces este de ordinul a 10 g/l NaOH. Neutralizarea lui se face cu CO_2 obţinut în general de la gazele de combustie a unei centrale termice. Reacţiile care au loc sînt următoarele:



$$2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O \quad (30)$$

sau dacă se continuă barbotarea cu CO_2:



$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2NaHCO_3 \quad (31)$$

Aparatura întîlnită cel mai frecvent în procesul de leşiere alcalin al minereurilor de uraniu este constituită din pachucasuri. În cazul

minereurilor mai refractare se preferă a se lucra sub presiune în autoclave, unde se introduce O_2 pentru oxidare.

La Grands în SUA există o uzină care prelucrează minereul în 16 autoclave care lucrează la 7 atm şi 115°C. Presiunea, nivelul, temperatura sînt reglate automat. Pulpa parcurge autoclavele prin cădere liberă existînd între ele o diferenţă de nivel. La ieşire din autoclavă pulpa trece printr-un schimbător de căldură pentru a recupera o parte din caloriile cheltuite la încălzire apoi se supune îngroşării şi filtrării. Soluţia limpede este precipitată cu NaOH.

În Canada, în cazul leşierii alcaline, se folosesc pachucasuri ca şi în alte ţări ca URSS, RDG, Cehoslovacia etc. Bunul mers al procesului de leşiere alcalină este condiţionat de mai mulţi factori:

Fineţea materialului

Ţinînd seama de faptul că soluţia de carbonat este mai puţin reactivă decît acidul sulfuric, granulaţia materialului supus atacului va fi mai mică. În general se preferă granulaţia de 0,075 mm cînd se pot atinge randamentele amintite într-un timp optim. O măcinare mai avansată ar duce la un consum suplimentar de energie fără să justifice un plus acceptabil în randament.

Raportul fază solidă/fază lichidă

Valoarea acestui raport în mod obişnuit este 1. La raporturi mai mari agitarea nu decurge optim iar randamentul de extracţie scade. Raporturile subunitare duc la soluţii diluate.

Concentraţia reactivului de atac

Concentraţia soluţiei alcaline ($Na_2CO_3 + NaHCO_3$) necesară leşierii influenţează de asemenea randamentul extracţiei. În fig. 5.13 apare

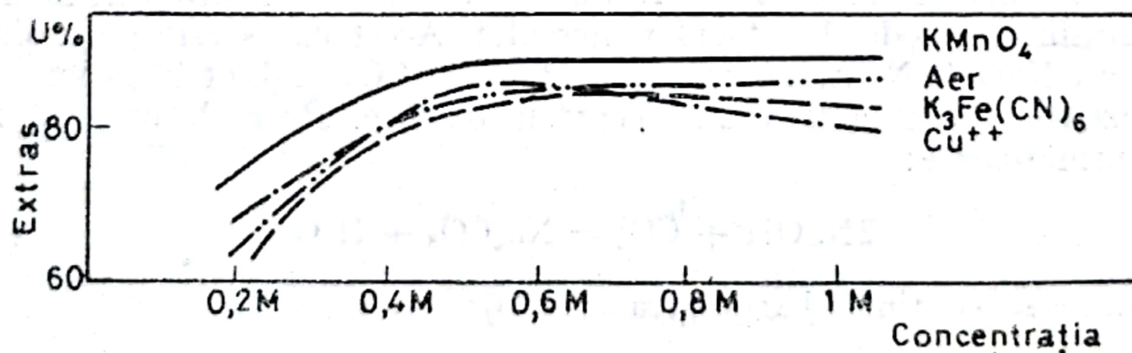


Fig. 5.13. Influenţa concentraţiei reactivului de atac şi a oxidantului folosit.

rolul acesteia. Începînd deci de la 40—50 g/l pentru minereul folosit, o mărire a concentraţiei nu afectează randamentul extracţiei.

Rolul temperaturii

Temperatura joacă de asemenea un rol important în procesul de leşiere şi mai ales în tratamentul alcalin. În fig. 5.14 este redat rolul acesteia menţinînd restul parametrilor constanţi (optimi). Temperatura optimă pentru minereuri convenţionale prelucrate în pachucasuri

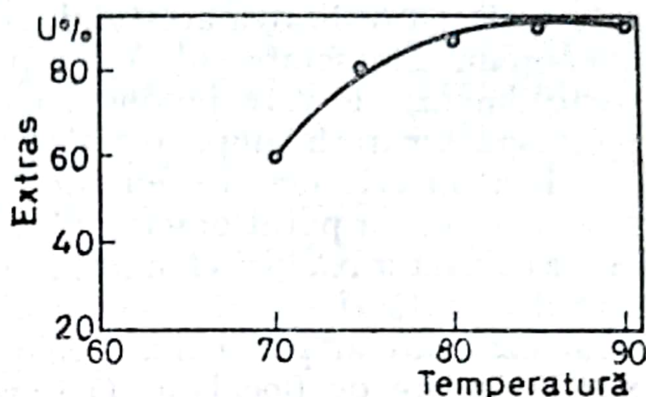


Fig. 5.14. Extracţia uraniului funcţie de temperatură.

este cuprinsă între 80—90°C. Valori mai ridicate ar fi mai avantajoase însă solubilitatea O_2 scade mult. Această comportare este dăunătoare mai ales atunci cînd există componente reducătoare care trebuiesc oxidate şi în special cînd uraniul se află ca U IV.

Rolul oxidantului

Prezenţa U IV într-un minereu impune folosirea unui oxidant pentru a se realiza solubilizarea. De fapt viteza de solubilizare este condiţionată de cea de oxidare. Minereurile de uraniu conţin însă şi alte componente care se pot oxida şi care la rîndul lor vor duce la o mărire a consumului de oxidant. Substanţele organice joacă un rol important în procesul oxidării deoarece duc la un consum suplimentar de oxidant. Aşadar consumul de oxidant depăşeşte valoarea stoechiometrică. Adesea folosirea O_2 (barbotare în pachucas) satisface cerinţele de oxidant. În mediu alcalin oxidarea cu O_2 se face prin dizolvarea lui în faza apoasă urmată de adsorbţia ulterioară pe suprafaţa activă a UO_2. Aceste procese sînt rapide dar rearanjarea la UO_3 decurge lent. Viteza totală a reacţiei depinde deci de suprafaţa UO_2 şi de rădăcina pătrată a presiunii parţiale a O_2. Odată cu mărirea concentraţiei CO_2 adică H_2CO_3 are loc o scădere a vitezei de leşiere căci se presupune că acesta din urmă ocupă locurile active libere pentru adsorbţia O_2. Formarea $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ ar avea loc printr-un mecanism în care ionii carbonat sau bicarbonat ar reacţiona direct cu complexul activat $UO_2 \cdot O$ printr-o serie de reacţii. Se presupune totuşi că viteza de reacţie privind oxidarea UO_2 la UO_3 este determinantă căci odată UO_3 format este rapid îndepărtat.

Alteori este necesară adăugarea unui oxidant chimic suplimentar care de obicei nu depăşeşte 5 kg/t minereu. În mediu alcalin o eficacitate

deosebită o au următorii oxidanți: $KMnO_4$, $K_3Fe(CN)_6$, soluția cuproamoniacală. Acești compuși sînt eficace dar costisitori. Soluția cuproamoniacală acționează ca un catalizator de oxidare, pentru O_2 din aer.

e) Separarea fazelor

În cele discutate pînă acum uraniul din minereu a fost trecut în soluție. După realizarea acestui deziderat urmează o etapă de recuperare a uraniului din soluție adică o separare de faza solidă epuizată. Mare parte din uzinele care produc un concentrat de uraniu pornesc de la principiul separării, după reacție, a celor două faze, solid-lichid.

Încă în cele descrise anterior privind diverse procedee de atac a minereurilor, s-a putut observa că o astfel de separare se întîlnește chiar în faza finală a reacției chimice, în decantoare-îngroșătoare. Faza solidă este decantată și spălată pentru a recupera cît mai mult din uraniul solubilizat care ar putea fi antrenat de steril. Procesul este îmbunătățit prin adăugare de floculant. O separare și mai avansată se face prin aplicarea filtrelor de mare productivitate care funcționează continuu. În această categorie s-au impus filtrele rotative de tip clasic Oliver cărora li s-au adus o serie de îmbunătățiri. Filtrele rotative se utilizează în tehnologia uraniului pe scară largă în SUA, Canada, Franța, Africa de Sud etc.

Avantajele pe care le reprezintă filtrarea față de alte sisteme constau în obținerea unor soluții limpezi, recuperarea maximă a uraniului rezultînd turte cu umiditate redusă, spălare mai eficace, recuperarea reactivilor în cazul atacului alcalin etc. Spălarea are totuși o limită dependentă fiind de diluția acceptabilă a soluțiilor. În alte cazuri procesul filtrării este dificil datorită unor componente care înfundă ochiurile pînzei de pe filtru. În special pulpele alcaline filtrează mult mai greu. Granulația materialului ca și suspensiile prezente joacă un rol important. Astăzi atît decantarea cît și filtrarea sînt operații care duc la un consum apreciabil de energie. În unele țări ca: Africa de Sud, URSS, Cehoslovacia, RDG, Canada etc. s-a renunțat la separarea celor două faze și s-a trecut la recuperarea uraniului direct din pulpă după terminarea reacției de leșiere. Acest lucru se face folosind principiul RIP *(resin in pulp)* în care o rășină schimbătoare de ioni solidă este introdusă în pulpă. În acest proces uraniul este scos iar după saturarea rășinii ea se va separa pe ciururi (site) avînd granulația mai mare. Sterilul se va arunca la haldă și numai o parte (procedeu alcalin) din reactivul de atac va fi recuperată (deosebire de filtrare).

f) Prelucrarea soluțiilor de uraniu

Soluțiile limpezi care conțin uraniu (o prealabilă trecere pe filtre presă sau coloane cu cărbune activ) urmează a fi prelucrate în vederea obținerii unui concentrat de uraniu. Deoarece aceste soluții fie acide

fie alcaline au un conținut destul de redus de uraniu este dificil a se efectua o precipitare directă iar în cazul soluțiilor acide produsul ar fi impur. Astăzi aproape pretutindeni se folosesc schimbătorii de ioni solizi care absorb uraniul din soluție în mod selectiv. Eluția uraniului de pe rășină va duce la o soluție mult mai concentrată care apoi poate fi precipitată cu ușurință, obținînd un produs cu un conținut ridicat de uraniu.

În afară de schimbătorii de ioni solizi se mai folosesc astăzi și extractanți organici (schimbători lichizi anionici și uneori cationici) care într-un proces de extracție vor scoate uraniul din faza apoasă și-l vor trece în faza organică. În continuare uraniul este stripat.

Precipitarea directă a uraniului din soluții se practică foarte puțin și numai atunci cînd este vorba de soluții concentrate. În acest scop se folosesc hidroxizii alcalini ca: NaOH, $Ca(OH)_2$ și se face o precipitare selectivă variind pH-ul. La un pH mai coborît se separă Fe III, Al III, Mg II iar la $p\text{H} = 6{,}5$ precipită DUNa.

g) Schimbătorii de ioni solizi

Schimbătorii de ioni sînt compuși solizi (sau lichizi) care prezintă proprietatea că permit trecerea unor ioni de același semn din structura lor în soluție și invers. Schimbătorul trebuie să fie permeabil pentru a permite ionilor să pătrundă cu ușurință prin el și a se realiza schimbul cu ionii din soluție. În natură există componente care prezintă proprietăți de schimb care au fost aplicate încă din vechime (de exemplu, pentru purificarea apei în deșert), fără desigur să se fi cunoscut explicația fenomenului. Argilele sau alți compuși anorganici care pot fi preparați artificial prezintă aceleași proprietăți. În primul caz se amintește caolinitul și montmorillonitul. În caolinit reținerea are loc între planurile Si—O—Si—O—Si— iar în montmorillonit între straturile componente ca urmare a ușurinței de pătrundere a apei. Ortoclasul (feldspat) permite schimbul numai în urma îmbătrînirii mineralului. Astăzi s-au preparat pe cale artificială schimbători de ioni anorganici mult mai eficace. Aceștia prezintă marele avantaj că sînt mult mai rezistenți în cîmp de radiații nucleare și pentru acest motiv sînt răspîndiți în chimia actinidelor acolo unde intervin concentrații mari de substanțe radioactive.

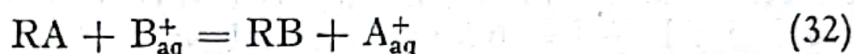
Mult mai răspîndiți însă sînt schimbătorii de ioni de natură organică obținuți sintetic și folosiți în tehnologia uraniului.

Schimbătorii de ioni sînt insolubili în apă sau în solvenți organici și conțin „contraionii" care se schimbă reversibil cu ionii din soluție. Ionii activi sînt cationi în schimbătorii cationici și anioni în schimbătorii anionici. Primele rășini cu aplicabilitate științifică sînt cele obținute prin condensarea fenolului cu formaldehidă urmată apoi de introducerea unor grupe puternic acide $-SO_3H$ prin sulfonare. Această rășină este

cationică puternic acidă deci eficace în întreg domeniul de *p*H. Adams şi Holmes obţin primele răşini anionice prin condensarea *m*-fenilendiaminei cu formaldehidă. Schimbul are loc prin gruparea $-NH_2$.

Astăzi se întîlnesc mult mai frecvent răşinile de polimerizare şi în special cele obţinute la copolimerizarea stirenului cu divinil-benzenul DVB urmată de sulfonare (răşină cationică puternic acidă). D'Alelio le prepară prima dată. Gradul lor de reticulare este dictat de DVB. Aceste răşini deosebit de eficace prezintă marele avantaj că se obţin sub formă granulată şi sînt stabile avînd o capacitate de schimb ridicată. Răşinile anionice puternic bazice s-au preparat mai tîrziu prin introducerea în scheletul polimerului a grupei amoniu cuaternar.

Dacă se notează răşina cationică R—A unde A este cationul care realizează schimbul iar B^+_{aq} cationul din soluţie, reacţia de schimb care are loc este următoarea:



$$RA + B^+_{aq} = RB + A^+_{aq} \tag{32}$$

Reacţia este perfect reversibilă şi poate fi deplasată funcţie de condiţiile de lucru. Răşina se caracterizează prin selectivitatea ei adică prin preferinţa pe care o are de a reţine un anumit ion. În vederea explicării acestei comportări s-au emis diverse teorii. Una din ele încearcă o tratare termodinamică prin aplicarea legii acţiunii maselor iar altă consideră răşina un polielectrolit reţinut într-un sistem celular care permite ca prin difuzie să intre ioni de o anumită dimensiune. Donan încearcă o explicaţie pornind de la faptul că produsul activităţii (termodinamice) ionilor este acelaşi în răşină ca şi în soluţie. În cazul echilibrului în constanta de selectivitate K se introduc coeficienţii de activitate. Conform teoriei selectivitatea s-ar datora diferenţei coeficienţilor de activitate. Coeficientul de selectivitate K măsoară tendinţa răşinii de a concentra pe B faţă de A. Se poate deci scrie:

$$K = \frac{\overline{[B^+]}[A^+]}{\overline{[A^+]}[B^+]} \tag{33}$$

Literele barate se referă la răşină. Cînd $K > 1$ răşina concentrează pe B. La $K = 1$ nu are loc o separare.

Teoria enunţată de Gregor ţine seama de elasticitatea răşinii. Absorbţia apei de către răşină face ca reţeaua ei să se „întindă" şi să realizeze o presiune internă identică cu presiunea osmotică aplicată din exterior care acţionează asupra potenţialului chimic. Teoria completă a lui Donan ţine seama de ambii termeni care influenţează selectivitatea: coeficienţii de activitate şi termenul osmotic. Noua relaţie care explică selectivitatea ar fi:

$$\ln K = \ln \cdot (\gamma_B/\gamma_A) - \ln \overline{(\gamma_B/\gamma_A)} + \pi(\overline{V}_A - \overline{V}_B)/RT \tag{34}$$

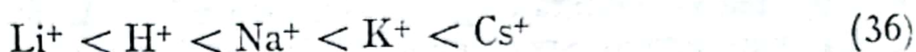
Factorii care determină distribuția ionilor între rășină și soluție sînt următorii:

— Natura ionilor care participă la schimb respectă în general regula dependenței de valență:



$$Na^+ < Ca^{++} < Fe^{+++} < UO_2^{++} \quad (35)$$

— Pentru aceeași valență schimbul crește cu scăderea razei cationului hidratat (monovalent):



$$Li^+ < H^+ < Na^+ < K^+ < Cs^+ \quad (36)$$

În cazul rășinilor anionice puternic bazice anionii monovalenți se comportă similar cu cationii din aceeași clasă:



$$F^- < OH^- < Cl^- < Br^- < NO_3^- < I^- \quad (37)$$

În soluții diluate anionii polivalenți sînt absorbiți preferențial. Concentrația poate însă aduce modificări substanțiale celor de mai sus. De asemenea natura schimbătorului (gradul de reticulare, grupările funcționale) poate afecta selectivitatea.

Tehnica de lucru cu schimbătorii de ioni este bine cunoscută, rășina în formă umedă se introduce în coloană în forma dorită. În continuare se poate alege o altă formă prin un tratament adecvat. Se trece apoi soluția cu ionii de separat și urmează eluția selectivă prin diverse procedee.

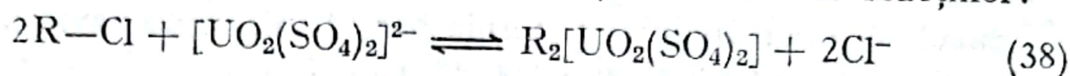
Pentru rășinile slab acide sau bazice trebuie să se țină seama de domeniul pH în care sînt eficace. În general cei mai buni eluenți sînt aceia care complexează ionii reținuți pe rășină.

Printre separările de mare importanță efectuate experimental trebuie amintite acelea realizate pentru PR și actinide. Deși acestea sînt foarte asemănătoare chimic pentru motive deja discutate (cap. I) ele se pot separa totuși cu ajutorul schimbătorilor.

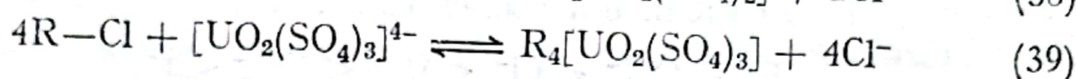
Pentru extragerea uraniului din soluțiile obținute se folosesc atît rășinile anionice cît și cele cationice. Din punct de vedere tehnologic procesul absorbției uraniului decurge pe coloane în care rășina regenerată este introdusă inițial. În general se lucrează în pat fix dar în prezent sînt coloane care lucrează în pat mobil. Soluția întîlnește rășina iar uraniul este reținut. Există însă procedee (RIP) în care rășina se introduce direct în pulpa de la terminarea reacției chimice de leșiere. În acest caz granulația ei este mai mare căci astfel va fi posibilă separarea pulpă-rășină cu ajutorul sitelor. Procedeul RIP lucrează în contracurent.

Rășinile schimbătoare folosite în tehnologia uraniului trebuie să aibă o capacitate de schimb satisfăcătoare în mediu de lucru și să fie cît mai selective. Dacă acest lucru nu este întru totul posibil totuși se realizează o separare remarcabilă de alte impurități existente în soluție. După separarea uraniului pe rășină indiferent dacă este pat fix

sau nu, urmează o spălare și apoi operația inversă — desorbția. Desorbția se face cu reactivi potriviți în cantități reduse astfel că uraniul va trece din nou în soluție dar acuma aceasta va fi mult mai pură și mai concentrată. Procesul desorbției respectiv eluția va permite ca prelucrările ulterioare să se facă cu indici tehnologici mai buni. Astăzi în tehnologia uraniului predomină rășinile anionice puternic bazice pentru simplul motiv că sînt mai selective decît cele cationice. Dacă nu intervin și alți factori și predomină speciile anionice la acidități ridicate în general acestea au constante de stabilitate mari. Astfel din soluția sulfurică U VI sub forma speciilor anionice este reținut conform reacțiilor:



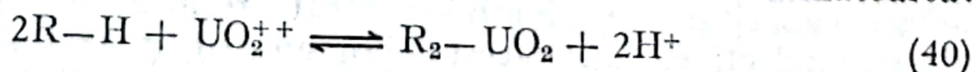
$$2R{-}Cl + [UO_2(SO_4)_2]^{2-} \rightleftharpoons R_2[UO_2(SO_4)_2] + 2Cl^- \qquad (38)$$



$$4R{-}Cl + [UO_2(SO_4)_3]^{4-} \rightleftharpoons R_4[UO_2(SO_4)_3] + 4Cl^- \qquad (39)$$

Constantele de stabilitate pentru cele trei specii (și cea neutră) sînt: $K_1 = 50$, $K_2 = 350$, $K_3 = 2\,500$. În cazul acidităților ridicate predomină speciile superioare care vor fi mai puternic reținute pe rășină. Totodată rășina absoarbe și anionii sulfurici. Așadar la acidități mari capacitatea de absorbție a rășinii anionice puternic bazice scade mult. Prezența altor anioni poate și ea afecta această capacitate funcție de afinitatea rășinii. Majoritatea impurităților dizolvate se află însă în soluția acidă sulfurică sub formă de cationi și chiar dacă concentrația lor depășește cu mult pe cea a uraniului ele nu vor fi absorbite. În soluție vor exista totuși unele specii anionice impuritate cum sînt cele datorită Fe, V, Mo. În mediu sulfuric acestea iau forma: $[MoO_2(SO_4)_n]^{-2(n-1)}$, VO_3^-, VO_4^-, HSO_4^-, SO_4^{2-} și $[UO_2(SO_4)_n]^{-2(n-1)}$. Chiar și în acest caz afinitatea rășinii anionice pentru uraniu este mare astfel că apare un al doilea proces favorabil care mărește factorul de separare. O rășină anionică puternic bazică este Amberlit IRA-400 iar în comerț se găsesc multe tipuri din această clasă. Capacitatea anioniților puternic bazici pentru uraniu este mare ajungîndu-se la valori de 300 g/l U (funcție de mediu). Rășinile slab bazice se utilizează mai rar la absorbția uraniului deoarece capacitatea lor de schimb este mai mică din mediu acid (grad redus de disociere). Aceste rășini sînt însă mult mai selective pentru uraniu permițînd separarea lui și de speciile anionice impuritate. Astfel uzina Shirley Basin Mill (SUA) folosește o rășină anionică slab bazică Amberlite XE-270 care este mult mai selectivă și poate fi eluată mai ușor cu un eluant neutru. Aceste două avantaje compensează capacitatea de schimb mai redusă.

Folosirea rășinilor cationice este posibilă în domeniul de *p*H 2,5—3 cînd sînt prezente speciile cationice. Reacția de schimb este următoarea:



$$2R{-}H + UO_2^{++} \rightleftharpoons R_2{-}UO_2 + 2H^+ \qquad (40)$$

În timpul absorbției se eliberează ioni H^+, mărind astfel aciditatea mediului. Așa cum s-a mai arătat prezența masivă a ionilor impuritate

(cationi) duce la reducerea grupelor active libere pentru uraniu astfel că reținerea lui este micșorată. În procesul eluției va rezulta o soluție impură. Înlăturarea parțială a acestui inconvenient s-a făcut printr-o prealabilă neutralizare a soluțiilor acide de la leșiere la *p*H 3 cînd mare parte din impurități (Fe III, Al III etc.) precipită ca hidroxizi iar H_2SO_4 liber este neutralizat.

În urma leșierii alcaline a minereurilor uranifere, U VI se află solubilizat sub forma speciei complexe $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$. Absorbția se va efectua cu o rășină anionică puternic bazică astfel:



$$4R-Cl + [UO_2(CO_3)_3]^{4-} \rightleftharpoons R_4[UO_2(CO_3)_3] + 4Cl^- \quad (41)$$

Reacția este însă reversibilă și decurge incomplet. Prezența anionilor Cl^- și CO_3^{2-} deplasează echilibrul spre stînga. Alți anioni străini pot fi și ei reținuți. Dar așa cum s-a arătat soluțiile obținute la leșierea alcalină sînt mult mai pure și dacă conținutul în uraniu este 1 g/l sau mai mult este preferabilă precipitarea directă fără să se mai folosească schimbătorii de ioni. În cazul soluțiilor diluate este necesară folosirea schimbătorilor de ioni pentru a asigura concentrarea soluțiilor alcaline. După eluarea rășinii soluțiile se concentrează de 10—40 ori.

Revenind la rășinile saturate de la absorbția uraniului rezultate fie în pat fix fie prin procedeul RIP urmează a fi eluate. Rășina din coloană este tratată cu un eluant corespunzător. Pentru rășinile de la leșierea acidă se folosesc în general eluanți de tipul 2—5% H_2SO_4 sau HNO_3 iar de la leșierea alcalină soluții de $Na_2CO_3 + NaCl$. Există desigur în ambele variante și alte posibilități. Așadar se va obține o curbă de eluție, concentrația uraniului crescînd treptat pînă atinge un maxim și apoi va scădea. Eluatul inițial și final este diluat și se scoate separat, iar după corectare se va recircula, la o nouă eluție. Soluția mai concentrată va fi dirijată la precipitarea unui produs final.

În ce privește tehnologia procesului se cunosc două metode generalizate. În prima variantă soluția limpede de la leșiere trece la o instalație care constă din 3 sau mai multe coloane cilindrice în care rășina se află în pat fix. Soluția trece în coloana I pe la partea superioară iar după parcurgerea rășinii intră în coloana II. Alimentările se fac pe la vîrful coloanelor iar soluția epuizată iese pe la baza lor. Astfel întreaga cantitate de uraniu este reținută. Folosind Amberlit IRA 140 a cărei capacitate este de 50 kg/m^3 rășină uraniul este recuperat. În timpul cînd absorbția are loc în coloanele I și II coloana III este în eluție. După ce coloana I s-a saturat, soluția de alimentare va fi dirijată la coloanele II și III. În acest timp se face eluția coloanei I dar în prealabil are loc o spălare cu apă. Procesul decurge ciclic. Întotdeauna absorbția se face în două coloane iar eluția în una singură. În alte sisteme există patru coloane din care trei în absorbție și una în eluție.

Într-un alt tip de coloană pus la punct de Bureau of Mines (SUA) rășina și soluția pentru absorbție circulă în curent contrar. Soluția alimentează coloana și iese pe la vîrf în timp ce rășina se alimentează pe la partea superioară și străbate coloana spre bază. Dacă ar fi vorba de o coloană simplă ca cele clasice în momentul în care ar avea loc fluidizarea rășina s-ar amesteca de-a lungul coloanei iar efectul nu ar fi cel scontat (contracurent). Preîntîmpinarea acestui efect se face prin divizarea coloanei în segmente mici fiecare separate între ele prin talere perforate. În această variantă amestecul pe verticală va avea loc dar numai în cadrul segmentului respectiv. Alegînd judicios cantitatea de rășină pe segment și reglînd vitezele celor două faze, coloana întreagă fiind practic umplută cu rășină va acționa ca un sistem de absorbție în trepte. În acest mod procesul decurge mai rapid și rășina este încărcată mai bine. În condiții ideale fiecare treaptă este aproape plină de rășină, fluidizată în echilibru cu soluția care străbate coloana spre partea superioară. Parametrii de curgere se controlează riguros pentru ca rășina să nu treacă în compartimentul de sus (exces rășină) dar nici să fie prea puțină astfel că nu va umple compartimentul. Rășina va curge în jos dacă viteza soluției ce trece prin talerele perforate este mai mică decît viteza de cădere a rășinii. Eluția are loc într-o coloană compactă cu rășină în contracurent.

S-a amintit de varianta industrială RIP în care după atacul minereului pulpa trece la o serie de vase (barbotare cu aer) în care rășina anionică introdusă la o granulație mai mare va reține uraniul direct din pulpă. Separarea rășină-pulpă se face pe site. Procesul absorbției are loc în contracurent cu vase și site intermediare. Dezavantajul metodei constă în uzura granulei de rășină de către nisipurile abrazive în timpul procesului și pentru acest motiv se caută să se obțină rășini rezistente la eroziune. O remediere parțială este introdusă printr-o hidrociclonare prealabilă a pulpei cu separarea nisipurilor.

În soluțiile de la leșiere pot exista componente: silice, politionați, sulfați etc., care acționează ca otrăvitori blocînd grupele active și micșorînd astfel eficacitatea rășinii. Fenomenul este dăunător dar în general poate fi evitat. Rășina se poate astfel regenera după un timp îndelungat de utilizare. S-a văzut că în procesul leșierii alcaline rezultă Na_2SO_4 care de asemenea se poate acumula și la rîndul său va micșora eficacitatea rășinii iar pentru a se evita acest lucru se preferă o prealabilă separare a sulfurilor.

h) **Schimbătorii de ioni lichizi** (extractanți organici)

În clasa schimbătorilor de ioni lichizi este vorba de extractanți organici care se pot comporta fie ca anioniți fie cationiți.

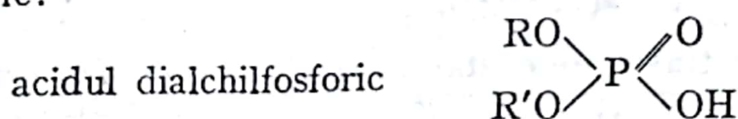
Schimbătorii de ioni lichizi au fost folosiți la extracția uraniului direct din soluția limpede de la leșiere înlocuind rășinile solide. În cazul

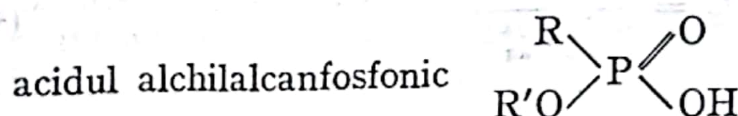
soluţiilor sulfurice acide predomină şi aici extracţia de tip anionitic în general amine.

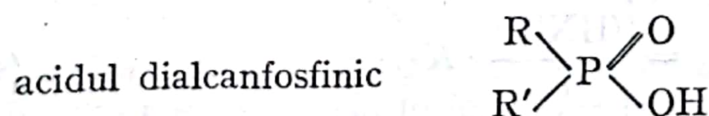
Schimbători de tip cationic

Schimbătorii lichizi cationici cei mai reprezentativi sînt acizii organofosforici. Aceştia sînt de obicei diluaţi într-un solvent nepolar căci au altfel densitatea similară cu a apei. Principiul extracţiei presupune amestecarea intimă a celor două faze cînd are loc trecerea elementului din faza apoasă în cea organică. Următoarea etapă este operaţia de liniştire cînd cele două faze se separă. Eluţia este denumită aici stripare (*stripping*) sau reextracţie adică prin amestecarea intimă a fazei organice cu un reactiv în fază apoasă are loc trecerea componentei extrasă în această fază. În general componenta reextrasă se va regăsi acum în stare pură şi mult mai concentrată. Pentru a atinge astfel de concentraţii este necesar ca la extracţie coeficientul de distribuţie D (raportul concentraţiei elementului extras şi cel din faza apoasă la echilibru) să fie supraunitar, permiţînd astfel ca şi raportul fază apoasă/fază organică să fie supraunitar. Utilizarea acizilor organofosforici ca extractanţi este larg răspîndită atît în laborator cît şi la scară industrială. Comportarea lor în procesul extracţiei este asemănătoare cu a cationiţilor dar există bineînţeles şi excepţii cînd procesul este diferit de cel al schimbătorilor de ioni. Aceste excepţii sînt destul de restrînse.

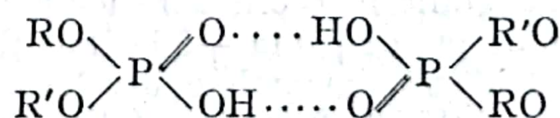
Dintre acizii (esterii) organofosforici se cunosc trei tipuri reprezentative: esterii monoacizi, esterii diacizi şi esterii acizi dialchildifosforici. În cele ce urmează accentul se va pune pe esterii monoacizi ţinînd seama de răspîndirea lor. Dintre esterii monoacizi se cunosc următoarele forme:





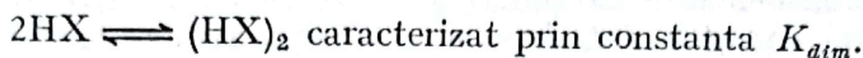


Acizii (monoacizi) dialchilfosforici sînt frecvent întîlniţi în procesele de extracţie. Caracteristica acestora este că în solvenţi nepolari se află dizolvaţi sub formă de dimeri legaţi prin punţi de hidrogen astfel:



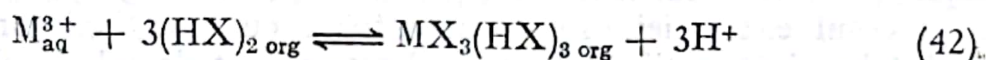
Un monoacid de acest tip se notează prescurtat HX iar dimerul $(HX)_2$. În faza apoasă monomerul se disociază astfel:

$HX \rightleftharpoons H^+ + X^-$ avînd constanta de disociere K_a. HX-ul se distribuie între cele două faze astfel că și aici apare un D iar în diluent nepolar se asociază respectiv dimerizează:



$$2HX \rightleftharpoons (HX)_2 \text{ caracterizat prin constanta } K_{dim}.$$

Extractantul reprezentativ al acestei clase întîlnit în laborator cît și la scară industrială este acidul (esterul) di-(2-etilhexil) fosforic uneori denumit și fosfat, notat prescurtat HDEHP al cărui formulă este: $[(C_2H_5)\,C_6H_{12}O]_2PO(OH)$. Catena lungă a acestui acid face ca D caracteristic distribuției între faza organică și cea apoasă să ia valori enorme deci solubilitatea lui în apă este infimă. Așadar apare un prim avantaj datorită faptului că pierderile prin solubilitate sînt extrem de mici. HDEHP dizolvat în solvent nepolar se află sub formă de dimer. În alte cazuri se poate întîlni și ca monomer. Un element oarecare aflat în fază apoasă este extras de către HDEHP în diluent nepolar pe diverse căi dar caracteristic schimbului cationic. Pentru lantanidele sau actinidele trivalente procesul are loc după reacția:



$$M^{3+}_{aq} + 3(HX)_{2\,org} \rightleftharpoons MX_3(HX)_{3\,org} + 3H^+ \quad (42)$$

M este cationul care se extrage iar aq și org se referă la fazele apoasă și organică.

K, constanta de echilibru a ecuației (42), este dată de:

$$K = \frac{[MX_3(HX)_3]\,[H^+]^3}{[M^{3+}_{aq}]\,[(HX)_2]^3} \quad (43)$$

fiind vorba de concentrații trasoare constanta de distribuție D_M este:

$$D_M = \frac{[MX_3(HX)_3]}{[M^{3+}_{aq}]} \quad (44)$$

de unde se deduce ușor că:

$$D_M = \frac{[(HX)_2]^3}{[H^+]^3} \cdot K \quad (45)$$

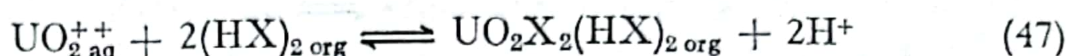
sau:

$$\log D_M = \log K + 3 \cdot \log [(HX)_2] - 3 \cdot \log [H^+] \quad (46)$$

Astfel reprezentînd grafic în coordonate log-log pe log D_M funcție de log $[(HX)_2]$ se obțin drepte cu panta +3 iar funcție de log $[H^+]$ panta este −3. Dacă rezultatele experimentale dau valorile menționate atunci mecanismul presupus este cel real. Experimental se determină D funcție

de HX sau H^+, menținînd restul parametrilor constanți. Dacă faza apoasă se menține neschimbată, variind numai concentrația extractantului, trei molecule $(HX)_2$ iau parte la proces eliberînd trei ioni H^+, fapt confirmat menținînd faza organică constantă și variind concentrația $[H^+]$ dar lucrînd la tărie ionică constantă.

În cazul U VI are loc următorul proces la extracție:



$$UO_{2\,aq}^{++} + 2(HX)_{2\,org} \rightleftharpoons UO_2X_2(HX)_{2\,org} + 2H^+ \qquad (47)$$

Astfel se poate deduce și aici că:

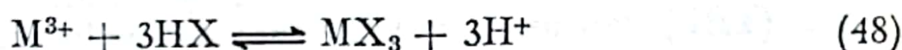
$$D_M = K[(HX)_2]^2/[H^+]^2$$

În cadrul acestei clase (monoacizi) eficacitatea la extracție respectă ordinea următoare:

ester fosforic > ester fosfonic > ester fosfinic

Reacția (47) este confirmată și de datele experimentale.

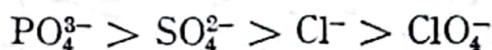
În cazul diluenților polari (alcooli) HDEHP se află sub forma monomerică iar procesul extracției este reprezentat de reacția:



$$M^{3+} + 3HX \rightleftharpoons MX_3 + 3H^+ \qquad (48)$$

Se mai cunosc diluenți, fără importanță practică, în care extractantul se află sub formă polimerică.

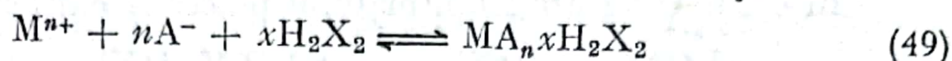
Din cele discutate pînă acuma folosind ca extractant HDEHP în diluent nepolar (hexan, kerosen etc.), anionul speciei complexe din faza apoasă nu este extras (caracter de schimb ionic). În proces participă doar speciile necomplexate existente în faza apoasă. În timpul extracției intervine caracterul complexant al acidului mineral din faza apoasă. Între anionul complexant din faza apoasă respectiv speciile care iau naștere și cele formate prin extracție în faza organică are loc o competiție. Odată cu creșterea caracterului complexant al anionului în faza apoasă va scădea și extracția cationului care intervine în reacție. În cazul acizilor minerali caracterul complexant crește în următoarea ordine:



$$PO_4^{3-} > SO_4^{2-} > Cl^- > ClO_4^-$$

În cazul uraniului ca UO_2^{++} este stabilit că cea mai slabă extracție se obține din mediu de acid fosforic. Pe de altă parte s-a amintit că se cunosc și alte mecanisme de extracție în care însă va participa anionul din mediul apos la specia formată în faza organică. Experimental s-a stabilit că hafniul este extras din mediu de bromură ca $HfBrX_3(HX)_x$. De asemenea Y III, Am III, Cm III sînt extrase din soluții de fluoruri ca $MF_33(HX)_x$. Așadar HDEHP se poate comporta în procesul de extracție în două feluri, funcție de concentrația și natura anionului din faza apoasă. Există deci sisteme cu comportare normală în care log D funcție de log $[H^+]$ urmează dependența liniară descrescătoare carac-

teristică mecanismului de schimb ionic dar la concentrații ridicate poate participa și anionul mediului apos. În această alternativă dependența extracției funcție de concentrația acidului va indica o creștere, procesul fiind deci caracterizat printr-un minim. Începînd de la acest minim în afară de mecanismul de schimb intervine și reacția de mai jos:



$$M^{n+} + nA^- + xH_2X_2 \rightleftharpoons MA_nxH_2X_2 \qquad (49)$$

A fiind anionul acidului mineral. Astfel U VI din soluții nitrice (6 M HNO_3) este extras sub forma speciilor $UO_2NO_3(HX_2)H_2X_2$ iar la acidități mici ca $UO_2(HX_2)_2$.

Dintre aplicațiile industriale ale HDEHP se amintește recuperarea uraniului din soluțiile sulfurice limpezi rezultate la atacul minereului de uraniu la Grand Junction (SUA). Procedeul cunoscut sub denumirea de Dapex folosește în cazul de față 10% HDEHP + 3% TBP (tributilfosfat) în kerosen ca diluent. Cea de a doua componentă TBP joacă rolul de agent sinergic și totodată acționează favorabil la separarea fazelor. Se știe din literatură că un amestec de doi extractanți formați din un ester monoacid organofosforic și un alt ester neutru din aceeași clasă (TBP) dau așa-numitul efect sinergic în procesul extracției U VI. Aceasta înseamnă că extracția U VI este mult mai mare decît suma extracției realizate de cele două componente luate fiecare separat. Asupra fenomenului amintit se va reveni. Soluțiile sulfurice conțin 5 g/l U iar procesul extracției este realizat în șase vase de tip mixer-settler. Procesul decurge în contracurent. Fiecare vas de agitare este alimentat de

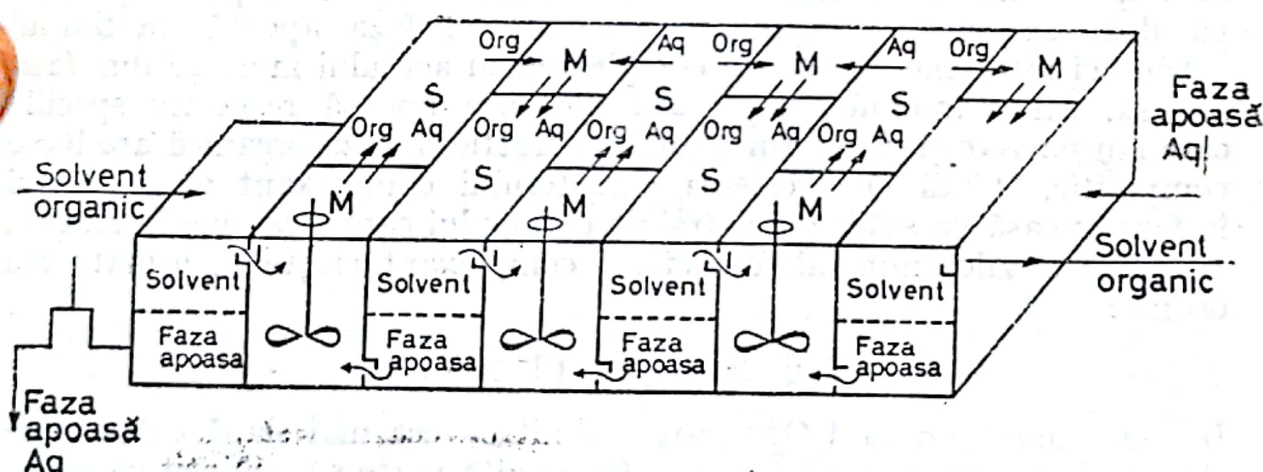


Fig. 5.15. Baterie de extractoare mixer-settler.

la cele două vase de liniștire situate de o parte și de alta, cu faza apoasă la bază și fază organică la partea superioară. Procesul este continuu iar emulsia agitată este evacuată în settler-ul (vas de liniștire) care se află în fața vasului de agitare. Schema unei astfel de instalații frecvent întîlnite în tehnologia nucleară este dată fig. 5.15. Reextracția se face în patru trepte în același tip de extractoare mixer-settler cu o soluție

10% Na_2CO_3 cînd uraniul din faza organică trece în soluție ca UTNa. Soluția conține în final 50 g/l U. Complexul de UTNa solubil este distrus cu H_2SO_4 la $pH = 4$ apoi se adaugă NH_3 cînd precipită ADU.

Uzina Vitro-Uranium (SUA) a utilizat la extracția uraniului din soluție sulfurică un alt ester și anume acidul dodecilfosforic (DDFA) în kerosen. Avantajul extractantului este că poate fi preparat direct la uzină din P_2O_5 și alcool dodecilic în kerosen (petrol) la 70°C. Produsul se hidrolizează cu 1 M HCl la 80° timp de 40 ore, iar în final se diluează cu kerosen la 3% DDFA. Reextracția (striparea) se face cu HCl.

Procedeul Dapex mai este aplicat și în alte uzine folosind în una din ele 0,1 M HDEHP în kerosen. Soluția sulfurică de uraniu este redusă cu șpan Fe la atingerea unui potențial redox de 300 mV pentru ca Fe III să fie redus. Uraniul se extrage în trepte din o soluție de 5—7 g/l U iar striparea se face cu un exces 10% Na_2CO_3 soluție (față de stoechiometric) la 40°C pentru evitarea celei de a treia faze. Soluția de strip conține 60 g/l U. Complexul de UTNa este distrus cu H_2SO_4 iar cu NH_3 este precipitat ADU. Procedeul Dapex nu este rentabil dacă Fe III se află în concentrație mare.

Același extractant se mai poate aplica la recuperarea simultană a uraniului și vanadiului. Soluția este adusă la potențial redox 300 mV și $pH = 2$ iar extracția se face în mod obișnuit. Striparea vanadiului se face cu 1 M H_2SO_4 iar a uraniului cu Na_2CO_3.

HDEHP din soluții sulfurice extrage foarte puțin Al, Ca, Mg, Fe II, dar Mo IV, VI, și PR sînt extrase și apoi pot fi stripate selectiv. Fe III este puternic extras și pentru acest motiv se reduce (șpan Fe) la Fe II.

Schimbători lichizi de tip anionic (amine)

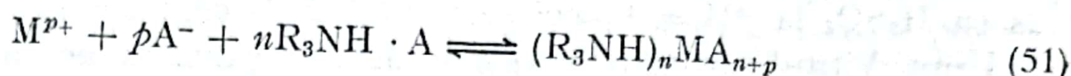
Reprezentanții tipici ai acestei clase sînt aminele, folosite pe scară largă la extracția uraniului din soluțiile sulfurice de la atacul minereurilor. Sărurile aminelor cu catenă lungă sînt insolubile în apă dar sînt solubile în solvenți organici nepolari (cloroform, toluen, kerosen etc.). O amină poate forma cu ușurință sarea sa cu un acid mineral care deci va putea fi extras din faza apoasă în cea organică, cantitatea de acid extrasă va fi dependentă de concentrația acestuia și de polaritatea diluentului. Reacția de formare a sării este



$$R_3N + HA \rightleftharpoons R_3NHA \qquad (50)$$

unde R este un grup aminic (mare) alifatic sau aromatic. A este anionul unui acid dar totodată poate aparține unui complex metalic acid de felul $FeCl_4^-$. Extracția metalelor cu ajutorul aminelor din medii acide este astăzi aplicată la scară industrială. Astfel TiOA (triizooctilamina) este un extractant eficient al uraniului și plutoniului din medii clorhi-

drice. Extracţia ionului metalic M^{p+} de către TOA în xilen (diluent) din soluţie apoasă clorhidrică decurge astfel:

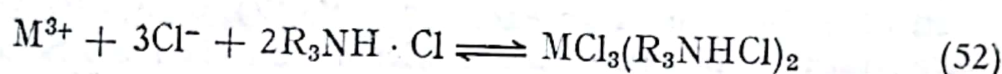


$$M^{p+} + pA^- + nR_3NH \cdot A \rightleftharpoons (R_3NH)_nMA_{n+p} \quad (51)$$

unde $n = 2$ pentru U, Np, Pu (IV şi VI) iar speciile extrase sînt de forma: MCl_6^{2-} sau $MO_2Cl_4^{2-}$. Pe de altă parte dacă U IV este extras cu TOA din soluţie apoasă 4 M HNO_3 specia respectivă este $U(NO_3)_6^{2-}$. Mecanismul extracţiei reaminteşte comportarea schimbătorilor anionici şi pentru acest motiv se poate vorbi de o clasă a anioniţilor lichizi.

Starea de agregare a sării aminice este dependentă de diluent.

Trilaurilamina TLA diluată în toluen este folosită la extracţia PR III şi actinide III din mediu clorhidric astfel:



$$M^{3+} + 3Cl^- + 2R_3NH \cdot Cl \rightleftharpoons MCl_3(R_3NHCl)_2 \quad (52)$$

ecuaţia (52) fiind identică cu (51) pentru $p = 3$ şi $n = 2$ deoarece produsul se mai poate scrie $(R_3NH)_2MCl_5$.

Aminele pot fi clasificate în: primare, secundare, terţiare şi cuaternare. În cele ce urmează se vor enumera cîteva amine întîlnite în practică.

Amina	Denumirea comercială	Formula
primară	Primene 81—R	$R-NH_2$
secundară	Amberlit LA—1	R_2-NH
terţiară	TOA	R_3N tri-*n*-octilamina
terţiară	TiOA	triizooctilamina
terţiară	TLA	trilaurilamina
terţiară	TDA	tri-*n*-decilamina
	Alamina 336	
	Adogen 364	tricaprilamina
cuaternară	Adogen 464 } Aliquat 336 }	$R_3NCH_3^+Cl^-$ clorură de tricapril-metil-amoniu
	$TLMANO_3$	azotat de trilauril-metil-amoniu

În fig. 5.16 este reprezentată separarea a două actinide cu ajutorul TLA în toluen prin extracţie din mediu clorhidric. Panta dreptei reprezintă numărul de moli de amină care se leagă în complexul extras. În ce priveşte dependenţa liniară de activitatea ligandului (acidul mineral) se deduc date asupra ionului extras. În unele cazuri intervine extracţia din faza apoasă a două elemente (coextracţie) unde un rol important îl joacă activitatea ligandului. Destul de des procesul stripării fazei organice se face cu o soluţie de amoniac cînd amina se reformează iar elementul extras trece în faza apoasă.

Aminele se folosesc la scară industrială la separarea uraniului din mediile sulfurice de la atacul minereurilor înlocuind rășinile anionice solide. Totodată aminele și-au găsit utilizare și la separarea plutoniului.

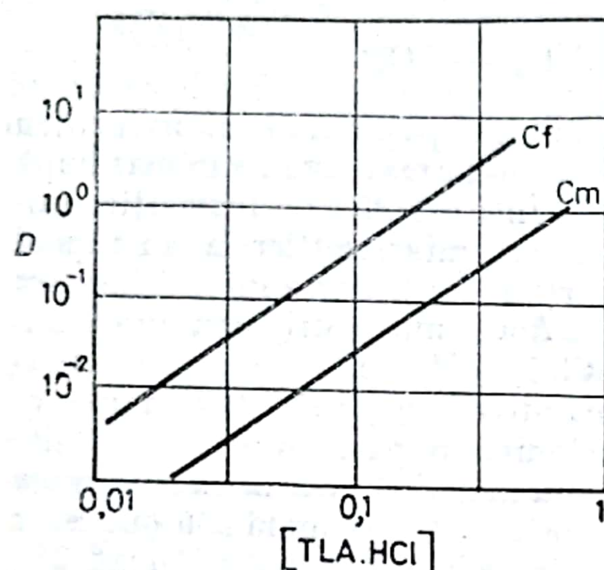
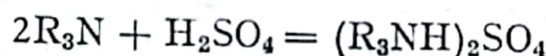
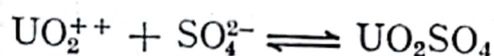


Fig. 5.16. Dependența extracției Cf și Cm de concentrația HCl pentru TLA în toluen.

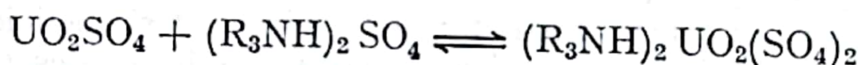
Din soluțiile sulfurice limpezi de la atacul acid al minereurilor de uraniu amina diluată în solvent nepolar formează cu H_2SO_4 sarea respectivă iar extracția decurge după următorul mecanism:



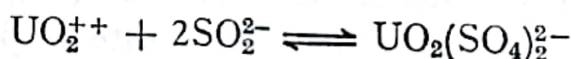
$$2R_3N + H_2SO_4 = (R_3NH)_2SO_4$$



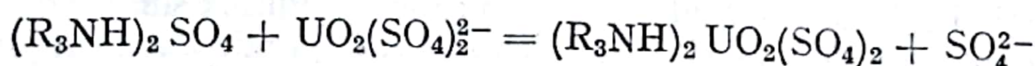
$$UO_2^{++} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons UO_2SO_4$$



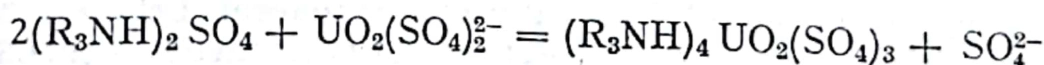
$$UO_2SO_4 + (R_3NH)_2\,SO_4 \rightleftharpoons (R_3NH)_2\,UO_2(SO_4)_2$$



$$UO_2^{++} + 2SO_2^{2-} \rightleftharpoons UO_2(SO_4)_2^{2-}$$

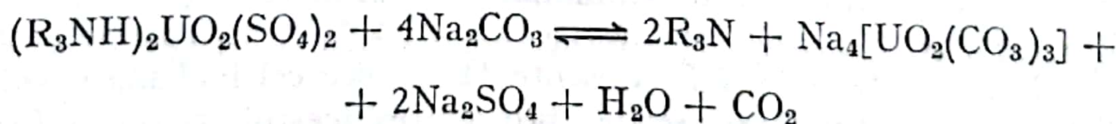


$$(R_3NH)_2\,SO_4 + UO_2(SO_4)_2^{2-} = (R_3NH)_2\,UO_2(SO_4)_2 + SO_4^{2-}$$



$$2(R_3NH)_2\,SO_4 + UO_2(SO_4)_2^{2-} = (R_3NH)_4\,UO_2(SO_4)_3 + SO_4^{2-}$$

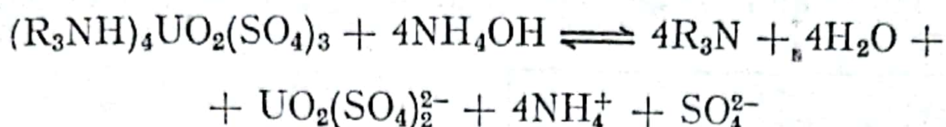
După ce a avut loc procesul extracției, reextracția din faza organică în cea apoasă se poate face cu o sare sau acizi cînd are loc un schimb de anioni reformînd sarea în faza organică. Reextracția cu alcalii duce la regenerarea aminei:



$$(R_3NH)_2UO_2(SO_4)_2 + 4Na_2CO_3 \rightleftharpoons 2R_3N + Na_4[UO_2(CO_3)_3] + $$
$$+ 2Na_2SO_4 + H_2O + CO_2$$

Dar dacă în soluția inițială au existat și alte impurități extractibile ca: MoO_4^{2-}, $[MoO_2(SO_4)_n]^{-(n-1)}$, VO_3^-, VO_4^{3-}, $[VO_2(SO_4)_n]^{-(2n-1)}$ acestea vor fi și ele extrase și reextrase odată cu uraniul. O reextracție selectivă

a uraniului are loc cu NaCl. Dacă faza organică este stripată cu NH_4OH atunci complexul amină-uraniu este hidrolizat:

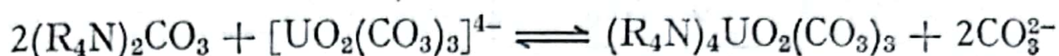


$$(R_3NH)_4UO_2(SO_4)_3 + 4NH_4OH \rightleftharpoons 4R_3N + 4H_2O + $$
$$+ UO_2(SO_4)_2^{2-} + 4NH_4^+ + SO_4^{2-}$$

Hidroliza are loc la un $pH = 3,5—6,5$ fără a depăşi aceste valori pentru a menţine U VI în soluţie. Sulfatul de amoniu format este recirculat după precipitarea finală a uraniului ca ADU. Într-o astfel de instalaţie procesul extracţiei decurge în cinci extractoare mixer-settler la un raport apos: organic = 5 folosind o amină terţiară şi isodecanul în kerosen diluent. Timpul de echilibrare este de două min. Striparea uraniului se face în trei trepte cu soluţie 1M NaCl la pH 1,5 iar raportul organic/apos = 10. Unele uzine introduc înainte de secţia de stripare o secţie de scrubbing (spălare) pentru a elimina o parte din impurităţile extrase în faza organică fără a afecta uraniul. Spălarea se face în vase mixer-settler. În ultimul caz amina folosită este Alamina 336 (amestec TOA + TDA) diluată în kerosen (5% în volume) şi s-a adăugat 2% (volume) isodecanol pentru a preveni formarea celei de a treia faze. Totodată s-a stabilit că şi Adogen 364 este la fel de bun. Striparea se face cu NH_4OH la pH 3,6—6,5. Prezenţa ionului fosfat în procesul extracţiei uraniului cu amine poate interfera serios. Studiile experimentale au arătat că ionul fosfat este reţinut de amine micşorîndu-i activitatea. Extractanţii folosiţi au fost Amberlit LA 2, Alamina 336 şi Adogen 368. Concentraţia aminei este 0,1 M în kerosen conţinînd 3,5% vol. trimetilhexanol. Din studiile efectuate s-a stabilit că aminele terţiare au o eficacitate mai bună (atît capacitate de schimb cît şi coeficienţi de distribuţie) iar ionul fosfat deranjează mai puţin în proces.

Procedeul extracţiei cu amine Amex este răspîndit în SUA şi în alte părţi. În Africa de Sud se aplică procedeul Purlex similar cu Amex şi care foloseşte Alamina 336 5% în kerosen şi 2% isodecanol. În procesul extracţiei cu solvenţi un rol decisiv îl joacă extractorul. Cel mai frecvent întîlnit este cel deja discutat mixer-settler atît la extracţie cît şi la scrubbing şi stripare. Modul de lucru al acestuia poate afecta pierderile de extractant antrenate ca emulsie de către faza apoasă. Pentru a evita emulsia în faza apoasă trebuie ca în vasul de agitare emulsia să fie organic continuă şi există aparate care semnalizează imediat creşterea conductivităţii acesteia. În varianta semnalizată emulsia este apos continuă. Emulsia organic continuă trebuie trecută în settler în faza organică. Suspensiile solide trebuie să fie absente. Deoarece cel mai mare volum de soluţii este tratat în mixer-settler, proiectarea acestui utilaj este foarte importantă. Pentru a menţine emulsii organic continui o parte din solvent trebuie recirculat în cadrul aceleiaşi unităţi pentru a menţine un raport al fazelor în mixer de unu.

Aminele nu prezintă eficacitate la pH ridicat dar cu toate acestea aminele cuaternare extrag uraniul din soluții de la atacul alcalin al minereurilor conform reacției:



$$2(R_4N)_2CO_3 + [UO_2(CO_3)_3]^{4-} \rightleftharpoons (R_4N)_4UO_2(CO_3)_3 + 2CO_3^{2-}$$

Striparea din faza organică se face cu o sare (sulfat, cloruri, carbonați etc.) după care amina se reutilizează.

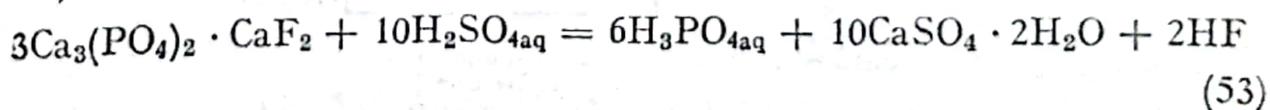
În oricare din metodele de obținere a unei soluții concentrate de uraniu acestea se vor trata chimic pentru a duce la un precipitat stocabil. Soluțiile acide se neutralizează cu NH_4OH pentru a se obține ADU iar cele alcaline cu NaOH cînd rezultă DUNa care redizolvat în H_2SO_4 se poate aduce și el la forma ADU. Acest produs se filtrează, se usucă și se ambalează. Produsul comercial este cunoscut sub denumirea de *„yellow cake"* — turta galbenă. Aceasta are un conținut ridicat în uraniu 40—60% U și urmează a fi expediată la o uzină de purificare (afinare) deoarece conține impurități a căror absență totală este necesară pentru a se putea fabrica un bun combustibil nuclear.

În fig. 5.17 și 5.18 se dau două scheme privind recuperarea uraniului prin atacul acid și alcalin al minereurilor.

S-a amintit că procesul se încheie cu obținerea unui concentrat care în general este ADU. În prezent există tendința ca să se ocolească precipitarea finală a concentratului și se caută obținerea unor produse finale ca UF_4 sau chiar oxizi de puritate nucleară.

5.6. VALORIFICAREA URANIULUI DIN FOSFAȚI

Cerințele mari de materiale fisionabile și în special uraniu au dus la necesitatea stabilirii unor noi surse de materii prime neconvenționale. Una dintre cele mai importante la ora actuală, fiind vorba de rezerve imense, sînt fosfații naturali care au un conținut mediu de 0,01—0,02% U. Prelucrarea lor numai pentru obținerea uraniului nu pare încă rentabilă dar asociată cu faptul că fosfații sînt utilizați în cantități enorme la producerea îngrășămintelor chimice duce la o valorificare superioară a materiei prime. În procesul de fabricare a îngrășămintelor chimice fosfatul natural este atacat cu un acid mineral de obicei H_2SO_4 dar uneori se întîlnește și HNO_3. În ambele variante într-o primă etapă se obține H_3PO_4.



$$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2 + 10H_2SO_{4aq} = 6H_3PO_{4aq} + 10CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2HF \quad (53)$$

Din reacția (53) se obține H_3PO_4 soluție care are în medie 30% P_2O_5 și în care se află cca 95% din uraniul existent în rocă solubilizat la o concentrație cuprinsă între 0,1—0,2 g/l U. Partea solidă conține

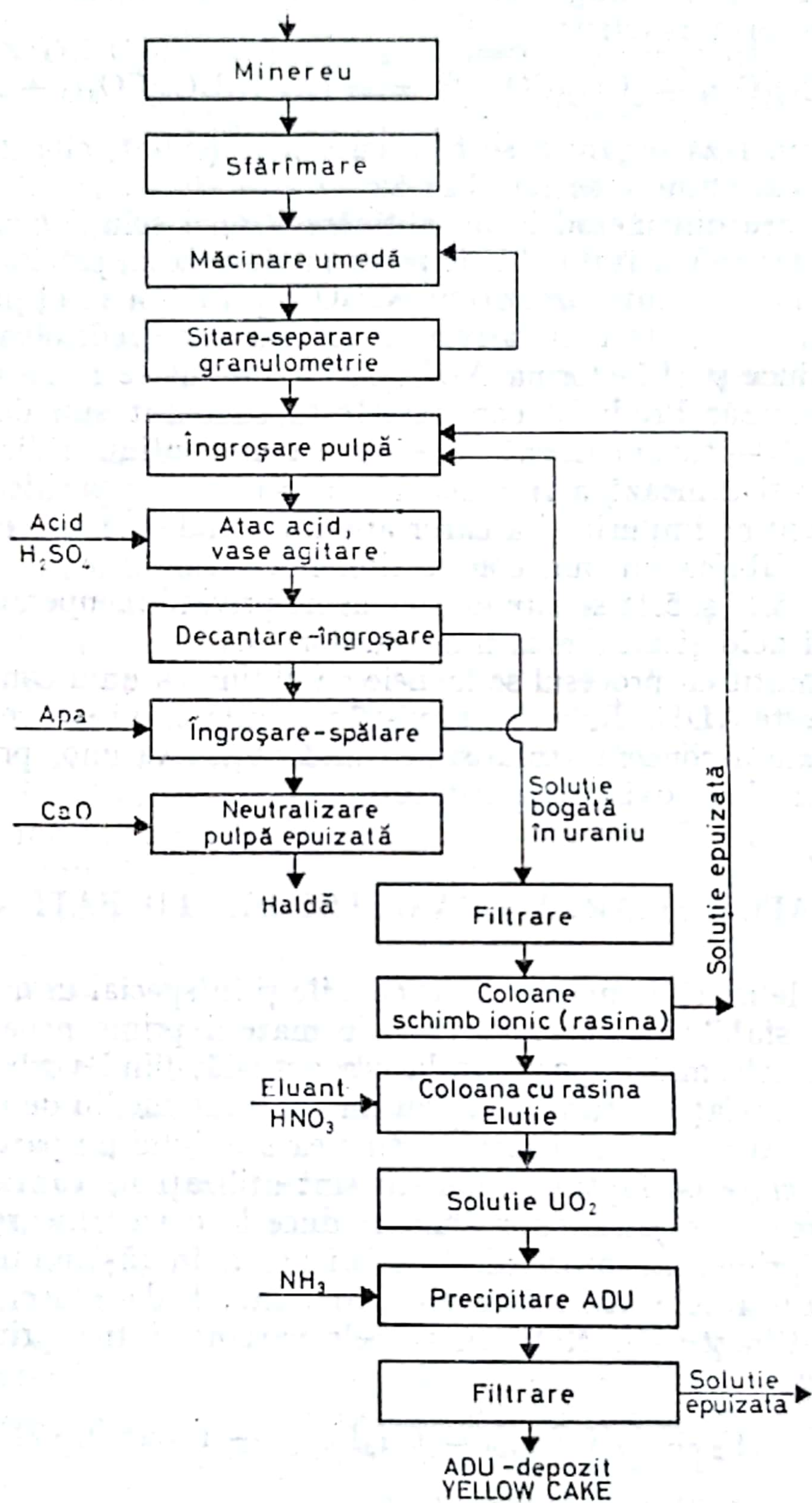


Fig. 5.17. Atacul acid al minereurilor de uraniu.

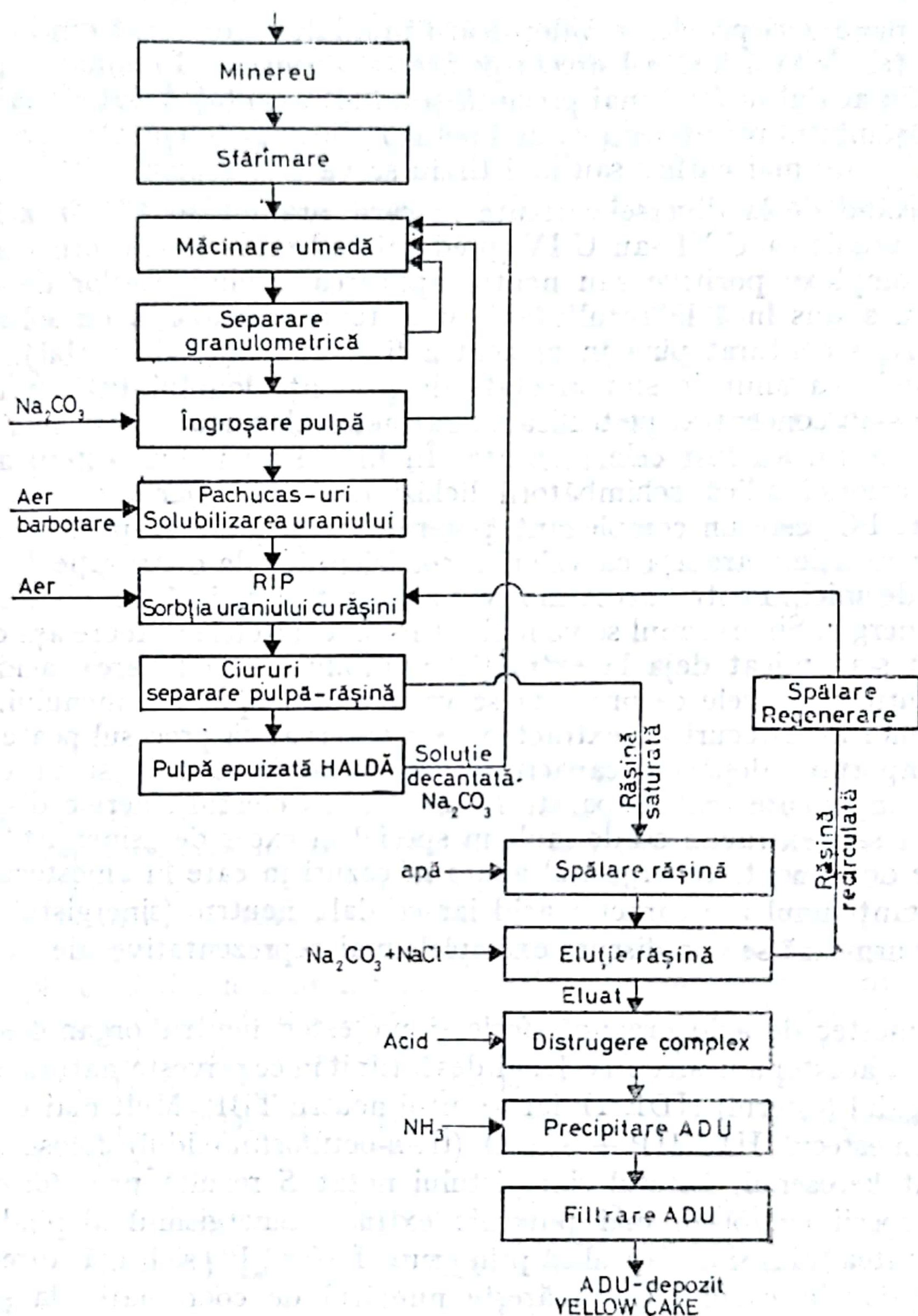


Fig. 5.18. Atacul alcalin al minereurilor de uraniu.

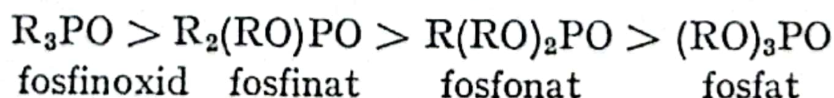
$CaSO_4$ care antrenează și descendenții uraniului ca $RaSO_4$ și care se separă prin decantare și filtrare. Desigur soluția fosforică conține impurități solubilizate ca: Ca, Al, Fe, Ti etc., la concentrații mai mari decît U.

Se pune deci problema valorificării uraniului solubilizat din acidul fosforic tehnic fără însă a-l afecta pe acesta din urmă. Eliminarea uraniului din acidul fosforic mai prezintă și un alt avantaj legat de faptul că îngrășămîntul rezultat nu va mai polua radioactiv terenurile agricole, factor de care mai curînd sau mai tîrziu se va ține seama.

Pornind de la diverse variante în care uraniul se află în acidul fosforic tehnic ca U VI sau U IV (predominînd primul) sub forma unor specii complexe pozitive sau neutre aplicarea schimbătorilor de ioni solizi nu a dus încă la rezultate încurajatoare. Extracția cu solvenți organici s-a conturat pînă în prezent a fi singura metodă viabilă. S-a văzut deja că aminele sînt afectate de prezența ionului PO_4^{3-} așa că studiile s-au concentrat pe utilizarea extractanților neutri însă nici aici rezultatele nu au fost cele scontate. În final s-au impus esterii acizi organofosforici adică schimbătorii lichizi cationici. Dar așa cum s-a văzut H_3PO_4 este un complexant puternic iar pe de altă parte se află în concentrație mare așa că valorile coeficienților de distribuție *D* sînt destul de mici. Pentru acest motiv s-a căutat și aici să se obțină un efect sinergic. Sinergismul se va mai întîlni în capitolele viitoare așa cum de fapt s-a aplicat deja la extracția uraniului de la leșierea acidă a minereurilor. În cele ce urmează se va insista asupra fenomenului. În cazul unor amestecuri de extractanți s-a observat că procesul poate deveni important depășind capacitatea de extracție dată de suma celor două componente luate separat. În alte cazuri efectul sinergic dispare complet sau extracția scade mult în special în exces de „sinergist" sau funcție de diluent. Sinergismul apare în cazuri în care în amestecul de extractanți unul are caracter acid iar celălalt neutru (sinergistul). În cele ce urmează se vor discuta exemplele mai reprezentative ale acestei clase.

Amestec de acid organofosforic și un ester neutru organofosforic

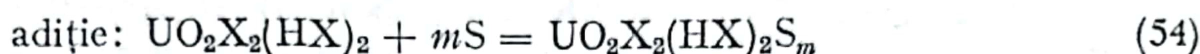
În clasa acestor amestecuri cel mai des întîlnit în ce privește natura acidă este acidul (esterul) HDEHP iar agentul neutru TBP. Mult mai eficace este amestecul HDEHP + TOPO (tri-*n*-octilfosfinoxidul) folosind ca diluent kerosenul. Efectul sinergistului notat *S* rezultă prin formarea unor specii complexe mai puternic extrase. Sinergismul depinde de bazicitatea lui *S* și de faptul că prin grupa fosforil PO se leagă direct de metal, iar în cazul UO_2^{++} mărește numărul de coordinație la șapte. Astfel efectul crește funcție de esterul neutru adăugat:



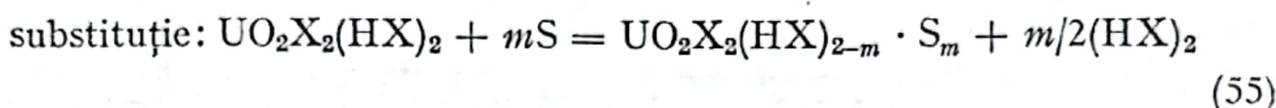
$$\underset{\text{fosfinoxid}}{R_3PO} > \underset{\text{fosfinat}}{R_2(RO)PO} > \underset{\text{fosfonat}}{R(RO)_2PO} > \underset{\text{fosfat}}{(RO)_3PO}$$

Faza apoasă este de asemenea determinantă ţinînd seama de speciile complexe care se formează. Ordinea complexării pentru anionii acizilor minerali a mai fost discutată şi s-a văzut că H_3PO_4 este cel mai puternic mediu complexant.

În cazul U VI efectul sinergic pentru extractantul $(HX)_2 + S$ se poate reprezenta prin mai multe mecanisme în care funcţie de sistemul de lucru unul sau altul predomină:

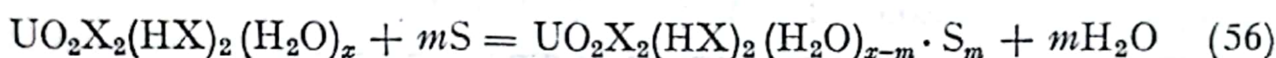


$$\text{adiţie: } UO_2X_2(HX)_2 + mS = UO_2X_2(HX)_2S_m \quad (54)$$



$$\text{substituţie: } UO_2X_2(HX)_2 + mS = UO_2X_2(HX)_{2-m} \cdot S_m + m/2(HX)_2 \quad (55)$$

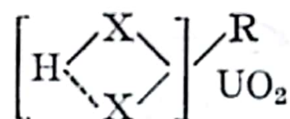
O altă variantă ar include şi apa în proces astfel:



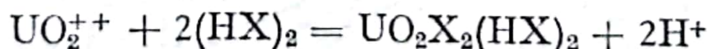
$$UO_2X_2(HX)_2\,(H_2O)_x + mS = UO_2X_2(HX)_2\,(H_2O)_{x-m} \cdot S_m + mH_2O \quad (56)$$

Pentru mediu de H_3PO_4 şi extractant HDEHP + TOPO se pare că mecanismul descris de (54) este cel mai plauzibil conform lucrărilor lui Bunuş et al.

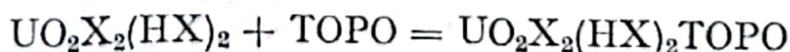
Baes şi Zangen propun primul mecanism iar Kennedy cel descris de (55) desigur pentru alte sisteme. Block şi Baes presupun extracţia unui aduct cu numărul de coordinaţie 7 în loc de 6 în lipsa sinergistului.



Procedînd după regula clasică, menţinînd S în faza organică constant iar faza apoasă aceeaşi, din variaţia lui $(HX)_2$ se obţin drepte în care reprezentarea $\log D = f(\log \text{conc.HX})$ permite calculul (din panta dreptei) a numărului de moli $(HX)_2$ care intră în specia extrasă. Reacţia va fi confirmată variind concentraţia acidului (respectiv H^+) la tărie ionică constantă cînd panta negativă a dreptei $\log D = f(\log. [H^+]$, completează datele asupra mecanismului. În continuare menţinînd toţi parametrii discutaţi constanţi dar variind S se va obţine o pantă din care se deduce numărul de moli de sinergist legaţi de U din aduct. Revenind la extracţia uraniului din H_3PO_4 în intervalul 0,1—9 M H_3PO_4 şi în sistemul HDEHP + TOPO (kerosen) au loc următoarele reacţii stabilite de Bunuş:



$$UO_2^{++} + 2(HX)_2 = UO_2X_2(HX)_2 + 2H^+$$



$$UO_2X_2(HX)_2 + TOPO = UO_2X_2(HX)_2TOPO$$

Valoarea lui $m = 1$ la concentraţii în TOPO sub 0,1 M. În procesul extracţiei s-a stabilit că atît apa (determinată după Karl Fischer) cît şi H_3PO_4 (dependentă liniară cu panta negativă), nu sînt prezente în faza organică. Aceste dependenţe sînt redate în fig. 5.19; 5.20; 5.21;

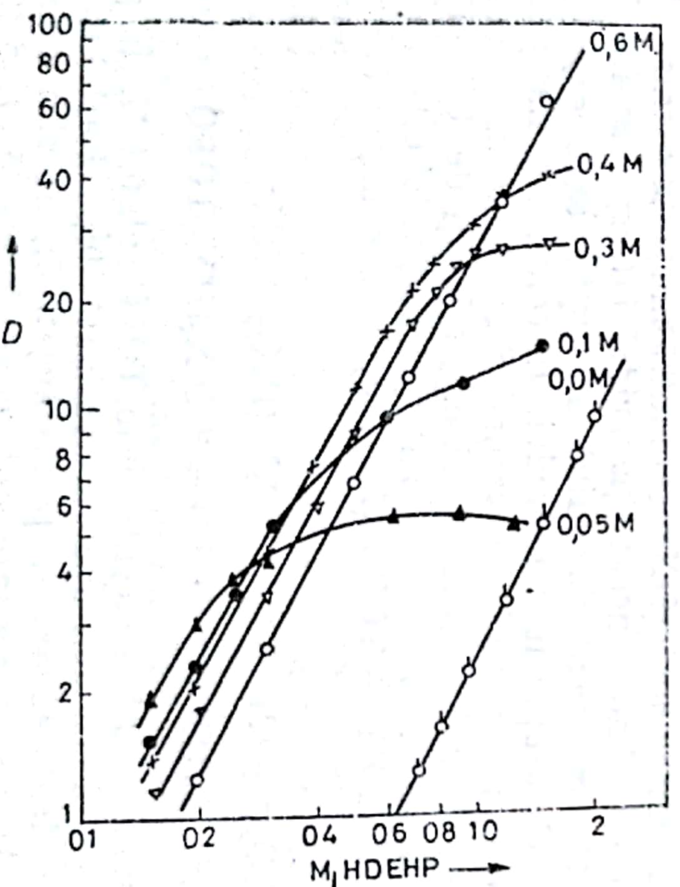


Fig. 5.19. Dependența extracției U VI de concentrația HDEHP pentru diverse concentrații constante în TOPO.

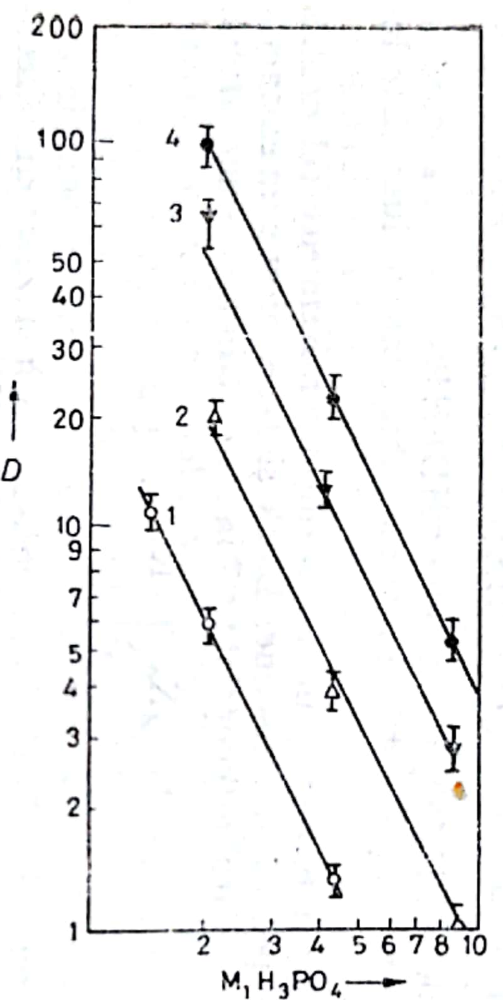


Fig. 5.20. Extracția U VI funcție de concentrația H_3PO_4:

1) 0,15 M HEHP + 0,3 M TOPO; 2) 0,3 M HEHP+0,3 M TOPO; 3) 0,06 M HEHP+0,3 M TOPO; 4) 0,9 M HEHP+0,3 M TOPO

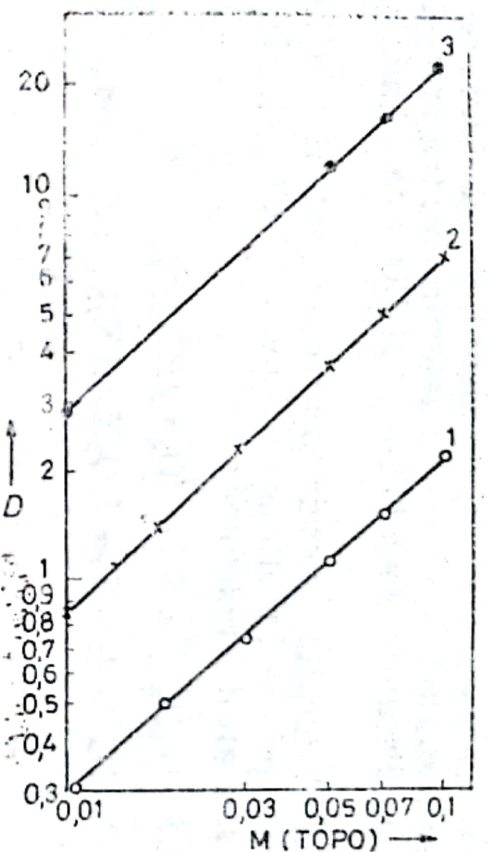


Fig. 5.21. Extracția U VI în funcție de concentrația TOPO pentru soluții de 4,3M H_3PO_4 la (1) 0,3 M, 2) 0,6 M și 3) 0,9 M HDEHP.

În mediu de H_3PO_4 ligandul $H_2PO_4^-$ este un puternic complexant dar cu toate acestea se remarcă un sinergism accentuat. Mărind prea mult concentrația lui TOPO apare antagonismul adică extracția scade datorită interacțiunii între HX și S prin punți de hidrogen, cînd numărul de molecule HX accesibile la chelare scad apreciabil. Aductul extras nu conține molecule asociate ale agentului de chelare $(HX)_2$.

În literatura de specialitate se descriu cîteva aplicații ale esterilor organofosforici la extracția uraniului din acidul fosforic tehnic obținut la atacul sulfuric la fosfaților. Un procedeu (SUA și Spania) descris în literatură pornește de la amestecul sinergic discutat HDEHP + TOPO. Procesul decurge în vase de reacție de tip mixer-settler iar randamentul de extracție atinge peste 90% în trei trepte. Soluția fosforică este bine decantată înainte de a fi introdusă la extracție. Temperatura de lucru nu trebuie să depășească 40°C deoarece *D* este dependent de temperatură (scade cu creșterea temperaturii). Odată cu uraniul sînt extrase și alte elemente astfel că valorile lui D_U sînt micșorate față de soluții fosforice pure. Faza organică va conține la echilibrare 0,2—0,3 g/l U. Acidul fosforic tehnic care intră la extracție va trebui să aibă un potențial redox de minim 450 mV pentru a asigura prezența uraniului sub forma U VI căci numai acesta este extras. În general se folosesc oxidanți MnO_2 și $NaClO_3$. Se știe că numai U VI are poziții libere în sfera de coordinare deci numai acesta va da sinergism.

Striparea uraniului din faza organică într-o fază apoasă este destul de dificilă deoarece UO_2^{++} este puternic legat de agentul de chelare $(HX)_2$. Dacă însă U VI este acum redus la U IV comportarea lui se schimbă radical, *D* scăzînd dramatic astfel că uraniul va trece complet în faza apoasă. Folosirea directă pentru stripare a unui agent de complexare ca Na_2CO_3 nu duce la rezultate scontate deoarece uraniul este prea diluat în faza organică. În vederea înlăturării acestei dificultăți se alege prima cale a reducerii U VI la U IV. În acest scop se folosește un ciclu de stripare concomitent cu reducerea U VI. S-a văzut deja că *D* scade cu concentrația H_3PO_4 deci ca soluție de strip se va folosi un acid fosforic mai concentrat obținut chiar în procesul de fabricație al îngrășămintelor (9—10 M). Dacă se va introduce Fe II în acest acid atunci potențialul redox al mediului poate scădea sub 200 mV și deci U VI va fi redus cu ușurință la U IV și transferat imediat din faza organică în cea fosforică de strip. Această comportare a mai fost discutată și se datorește complexării Fe III de către H_3PO_4. În aceste condiții potențialul redox Fe III/Fe II se micșorează mult sub cel al U VI/U IV. Viteza de reducere este dependentă de concentrația Fe II, de a H_3PO_4 și de temperatură. Striparea cu un reactiv format din 10 g/l Fe II, 9 M H_3PO_4 la 60°C decurge în cîteva secunde ca urmare a vitezei mari de reducere. În fig. 5.22 este dat un studiu spectrofotocolorimetric privind procesul reducerii U VI de către Fe II în mediu fosforic. Se remarcă faptul că pe măsură ce U VI scade, crește concentrația U IV

așa cum este reprezentat în spectru. oluția fosforică de strip se va înverzi treptat iar spectrul U IV este determinat de cele două picuri caracteristice la 625 și 675 nm. Prin stripare se va ajunge la 7—10 g/l U în soluția apoasă. Această concentrație nu este încă suficientă pentru a precipita uraniul (după metoda SUA și Spania). Evitarea acestui inconvenient se face prin oxidarea U IV la U VI cu $NaClO_3$ respectiv a Fe II

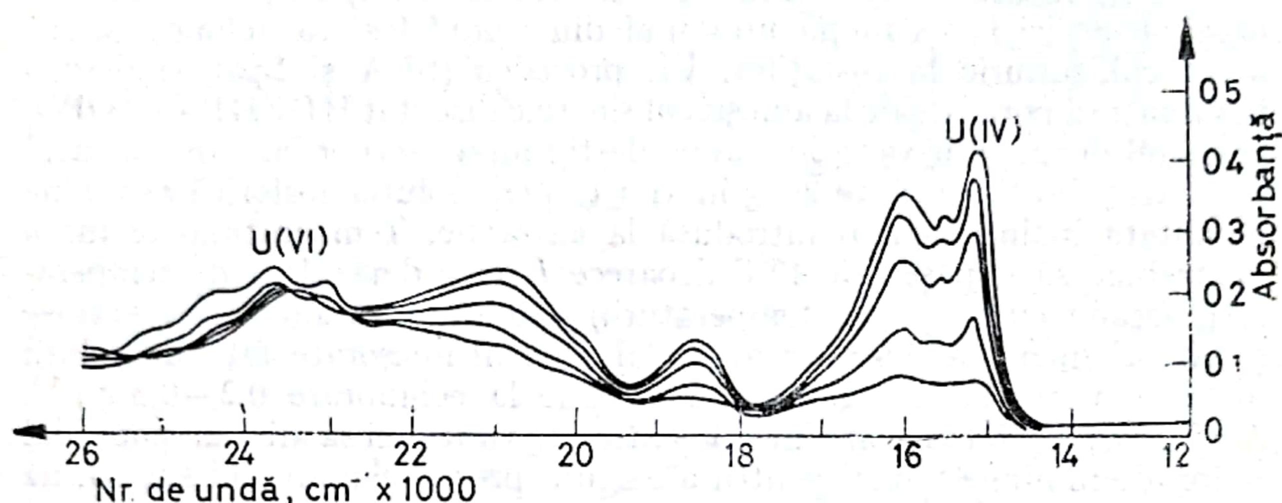


Fig. 5.22. Reducerea U VI de către Fe II la U IV în soluție 5 M H_3PO_4.

la Fe III și diluția acidului de strip pînă la concentrația corespunzătoare acidului tehnic inițial. În această alternativă U VI poate fi acum extras din nou cu același extactant sinergic după care urmează ciclul final de stripare cu o soluție de carbonat de amoniu ($CO_2 + NH_3$) cînd concomitent cu trecerea în faza apoasă are loc și precipitarea unui uraniltricarbonat de amoniu (fiind vorba de concentrații mari). Precipitatul se filtrează, usucă și calcinează la forma de U_3O_8 cînd prezintă o puritate de 98% U_3O_8.

O uzină (sau mai multe) care prelucrează anual 500 000 t P_2O_5 trecînd prin acid fosforic solubilizează cca 240 t/an U din care prin extracție se pot recupera 180—200 t/an U.

În fig. 5.23 se dă o schemă a procedeului descris.

În alte procedee de valorificare a uraniului din acidul fosforic tehnic se folosesc acizi fenilfosforici. Într-un astfel de sistem se întrebuințează un amestec de extractanți constituit din acid mono și dioctilfenil fosforic într-un diluent. Extracția uraniului este posibilă numai dacă se află sub formă tetravalentă. Deoarece acidul fosforic tehnic se află în general sub formă oxidată (predomină U VI) pentru aplicarea procedeului este necesară introducerea unei cantități de Fe șpan pentru a asigura cel puțin 5 g/l Fe II. Inconvenientul constă în faptul că în acid se introduce o impuritate în plus. Procedeul constă și aici din două cicluri de extracție ca și în cazul precedent urmate de două cicluri de stripare. În primul ciclu acidul răcit la 40°C este extras cu 0,3—0,4 M amestec

extractant. Striparea se face cu acid fosforic concentrat (10 M) care însă va conține $NaClO_3$ oxidant. În aceste condiții U IV extras în faza organică va fi oxidat la U VI forma neextractibilă și va trece în faza apoasă. Soluția de strip ar avea 10—15 g/l U, și pentru a trece la un nou ciclu de extracție se va dilua la 5—6 M H_3PO_4 adică la concentrația corespunzătoare acidului tehnic denumit diluat (30% P_2O_5). Extracția

Fig. 5.23. Recuperarea uraniului (U VI) din acid fosforic tehnic (30% P_2O_5). Extractant HDEHP + TOPO în kerosen, produs UTA.

ciclului II se va face cu HDEHP + TOPO deoarece uraniul se află ca U VI. Striparea ciclului II se va face cu o soluție concentrată de carbonat de amoniu, cînd precipită uraniltricarbonatul. Aparatura folosită la extracție — stripare constă din mixer-settlere în trepte.

S-au descris două variante tipice privind recuperarea uraniului din acidul fosforic industrial. Folosirea acizilor pirofosforici ca extractanți necesită prezența uraniului ca U IV. Acest extractant se degradează ușor în mediu acid și temperaturi mărite. Uraniul fiind extras ca U IV se va putea stripa cu HF conc. (50%) cînd rezultă UF_4xH_2O, care va include și impurități ca: Ca, Al, PR etc.

Pînă în prezent (1980) lipsesc date de literatură privind extracția UO_2^{++} din acidul fosfonitric rezultat la atacul fosfaților cu HNO_3. Este însă ușor de presupus de pe lîngă H_3PO_4 prezent la o concentrație similară se mai află și un exces de HNO_3 liber care va micșora valoarea lui D_U. Pe de altă parte va fi extras și HNO_3 (inclusiv HNO_2) ducînd la complicații suplimentare la extracție dar mai ales la stripare. Deși o reducere a U VI (extras) cu FeII + H_3PO_4 este teoretic posibilă chiar în prezența HNO_3, dificultățile s-ar datora prezenței HNO_2 care catalizează oxidarea U IV așa cum se va vedea la Cap. Plutoniul.

Uraniul mai poate fi valorificat în procesul de fabricație al tripolifosfatului. Unul din procedeele studiate de Deleon și Lazarevic pornesc de la neutralizarea acidului fosforic industrial de 30% P_2O_5, fază intermediară în proces, cu Na_2CO_3 la $pH = 1$ cînd uraniul trece în complexul solubil cunoscut. Inițial însă acidul a fost tratat cu Fe II la o concentrație de 3 g/l minim, reducînd astfel U VI la U IV. După filtrarea Na_2SiF_6 se continuă neutralizarea la $pH = 7$ folosind același reactiv. În turta finală obținută la filtrare se află precipitat și uraniul într-o concentrație de 0,3—0,7% U. Dacă însă se pornește de la acidul fosforic tehnic inițial fără o reducere prealabilă cu Fe II și se face neutralizarea lui cu Na_2CO_3 la $pH = 7$ atunci o serie de impurități precipită iar U VI sub forma complexului cunoscut rămîne în soluție. După filtrare în soluție se adaugă $Na_2S_2O_4$ care va reduce uraniul și-l va pecipita. Turta obținută la filtrare conține 4—12 %U.

5.7. RECUPERAREA URANIULUI DIN MINEREURI SĂRACE CARE CONȚIN AUR

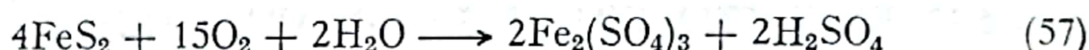
Minereurile de aur din Africa de Sud au un conținut în uraniu de 0,02—0,04% U. Deoarece aurul suportă costurile de fabricație este explicabilă posibilitatea prelucrării în continuare în vederea recuperării uraniului. Procedeele aplicabile sînt multiple și diferă de la minereu la minereu dar în general recuperarea are loc după valorificarea aurului. Același lucru este actualmente valabil și pentru reziduurile existente și stocate pe haldă rezultate la prelucrarea minereurilor de aur.

5.8. LEȘIEREA BACTERIANĂ

Literatura de specialitate abundă în lucrări privind recuperarea uraniului prin procedeul de leșiere bacteriană. Procesul de oxidare al piritelor de către bacterii de tip *ferrobacillus-thiobacillus* este cunoscut de mult timp. Fenomenul este caracterizat prin oxidarea Fe II la Fe III rezultînd din proces sulfat feric și acid sulfuric. Mediul acid oxidant va solubiliza uraniul din minereuri. Unele studii s-au efectuat cu mine-

reuri de tip uraninit, brannerit, uranothorit, căutînd să se obțină leșierea uraniului direct în mină. Metoda aplicată se bazează pe percolare folosind soluții bacterial active la pH 1,5, obținîndu-se rezultate promițătoare. Procesul este determinat de raportul Fe III/Fe II, de temperatură și de prezența oxigenului.

În afară de lucrări efectuate asupra minereurilor de granulație mare s-a folosit și pulpă de minereu de uraniu în aparatură convențională (vase de reacție cu agitare sau îngroșătoare). Studiile efectuate asupra unor mîluri la minele de aur din Witwatersrand în care pirita este oxidată la sulfat feric și acid sulfuric care la rîndul lor vor solubiliza uraniul au dus la rezultate promițătoare. Pirita umedă în contact cu aerul este oxidată astfel:

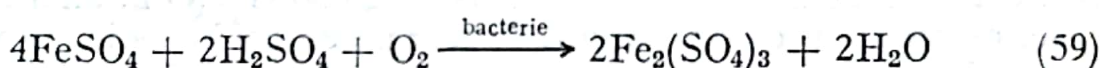


$$4FeS_2 + 15O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2SO_4 \qquad (57)$$

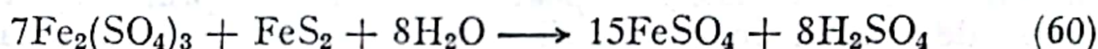
S-a observat că acest proces uneori decurge rapid alteori lent dar că în prezența Fe III și a H_2SO_4 are loc rapid. Viteza de oxidare crește mult în prezența bacteriilor *(thiobacillus-ferrooxidans)*. Unul dintre mecanismele propuse prin care acționează bacteria este următorul:



$$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2FeSO_4 + 2H_2SO_4 \qquad (58)$$



$$4FeSO_4 + 2H_2SO_4 + O_2 \xrightarrow{\text{bacterie}} 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O \qquad (59)$$



$$7Fe_2(SO_4)_3 + FeS_2 + 8H_2O \longrightarrow 15FeSO_4 + 8H_2SO_4 \qquad (60)$$

Reacțiile de mai sus sînt după Sutton și Corrick dar după alți cercetători se presupune că bacteria poate acționa direct asupra FeS_2 căci un examen microscopic a stabilit prezența bacteriei la suprafața acestuia. Dar pentru ca bacteria să lucreze eficient este nevoie ca mediul să-i fie prielnic; să aibă o sursă de energie ca FeS_2 sau compuși reduși de fier, să aibă un mediu slab acid precum și oxigen, pentru a folosi sursa de energie, iar CO_2 pentru creștere. Umiditatea ca și compușii care ajută la creștere azot fixat, fosfați sînt de asemenea necesare.

5.9. LEȘIEREA DIRECT ÎN MINĂ

În cazul minereurilor sărace exploatarea lor și transportul la suprafață nu justifică cheltuielile efectuate. Pentru acest motiv se preferă uneori să se facă separarea sterilelor direct în mină. Masa de minereu săracă este lăsată pe loc în mină, unde se efectuează o leșiere acidă iar soluția obținută conținînd uraniu este pompată la suprafață, și prelucrată după metodele discutate. În mină vor exista bazine de captare, soluțiile acide se recirculă pînă se ating concentrații acceptabile. Procesul se urmărește pe nivele. În procedeul studiat acidul sulfuric la concentrații inițiale de 100 g/l străbate straturile de minereu și este colectat

la bază. Acidul se recirculă pînă se atinge $pH = 1,6$ apoi soluţia avînd şi concentraţia dorită în uraniu este pompată la suprafaţă. O metodă similară se aplică sterilelor rezultate la sortare radiometrică. Procedeul se aplică la suprafaţă şi constă în a leşia o grămadă de minereu cu ajutorul acidului sulfuric care se recirculă mereu. Soluţia acidă după ce străbate minereul este captată la bază şi apoi colectată în bazine de unde o pompă o poate recircula sau trimite la prelucrare. Astfel se poate recupera o cantitate apreciabilă de uraniu a cărui prelucrare convenţională într-o uzină nu ar fi justificată economic. Recuperarea uraniului din astfel de soluţii se face prin schimb ionic.

5.10. EXTRACŢIA URANIULUI DIN APA MĂRII

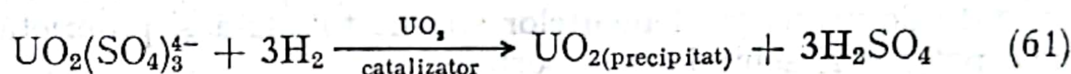
Datorită nevoilor mereu crescînde de uraniu, cel puţin pînă la perfecţionarea unui reactor nuclear de tip breeder se pune deja problema găsirii unor surse de uraniu noi mai ales pentru ţări ca Japonia unde zăcămintele sînt limitate. Aşa cum se ştie capacitatea instalată de energie electrică în 1975 a fost de cca 70 GW(e) iar cea prevăzută pentru 1985 ar fi de 500 Gw(e) şi peste 2 000 GW(e) în anul 2000. Este uşor de presupus că satisfacerea acestor necesităţi în conjunctura actuală a combustibililor clasici se poate realiza numai prin găsirea unor noi surse de uraniu. În apa mării şi oceanelor se află o cantitate de cca $4 \cdot 10^9$ t U la o concentraţie de 3 ppb. Aceasta înseamnă că pentru a recupera uraniul printr-un procedeu oarecare trebuiesc vehiculate cantităţi enorme de apă iar consumul de energie folosit în acest scop va duce la o creştere prohibitivă a costului uraniului. Deci nu se poate pune încă problema unui tratament chimic ci doar o eventuală filtrare. Procedeele de flotare coloidală nu par a fi încă justificate. Pe de altă parte uraniul se află în apa mării puternic complexat $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ în prezenţa altor elemente prezente la concentraţii mult mai mari care complică şi mai mult problema. În cercetările efectuate s-a folosit extracţia cu solvenţi şi schimbul ionic. Răşinile conţinînd grupe de acizi organofosforici mono- si diacizi fosforici, aminofosforici etc. au dat rezultate promiţătoare ca şi răşinile de condensare de tipul formaldehidă + acid resorcinolarsonic. Schimbătorii de ioni anorganici au fost şi ei studiaţi, rezultate bune obţinîndu-se cu oxidul de titan hidratat, acesta din urmă absorbind 760 µg/g Ti sau chiar peste 1 500 µg/g Ti dacă este preparat din descompunerea termică a sulfatului de titan. Deosebit de interesante sînt rezultatele obţinute cu ajutorul unor alge care pot concentra cantităţi mari de uraniu şi care după ardere conţin 0,03% U.

Încercări experimentale efectuate cu granule de hidroxid de titan au dus la stabilirea unui procedeu de eluare cu carbonat de amoniu. Problema care se pune însă este cantitatea mare de apă vehiculată legată de consumul de energie. O primă rezolvare ar fi utilizarea energiei maree-

lor deci un proces natural de transport al apei, prin diverse construcții care se execută în acest scop. Absorbantul s-ar introduce în instalații în care ar pătrunde apa. Curenții marini ar putea de asemenea fi folosiți în acest scop, rășina fiind fixată în instalații corespunzătoare, imersată pentru a fi în permanență în contact cu apa. Ar mai exista posibilitatea remorcării unor coșuri cu absorbant de către vapoarele care circulă pe mări. Desigur soluțiile sînt multe însă rămîne de văzut care dintre ele prezintă o eficacitate economică acceptabilă.

5.11. PRECIPITAREA URANIULUI PRIN REDUCERE CU HIDROGEN

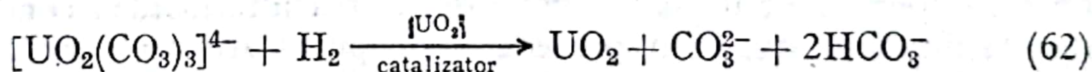
S-a mai amintit în lucrare că în procesul de leșiere acid sau alcalin al minereurilor de uraniu numai U VI este solubilizat și pentru acest motiv se introduce un oxidant. Prin solubilizare în mediu sulfuric iau naștere specii cationice și anionice predominînd ultimele la concentrații mai mari în acid. În diverse studii efectuate s-a stabilit că în prezența UO_2 catalizator se poate precipita uraniul prin reducere cu hidrogen cînd produsul obținut este UO_2 conform mecanismului de mai jos:



$$UO_2(SO_4)_3^{4-} + 3H_2 \xrightarrow[\text{catalizator}]{UO_2} UO_{2(\text{precipitat})} + 3H_2SO_4 \qquad (61)$$

Procesul de reducere este catalitic și are loc în autoclavă fiind dependent de temperatură și presiunea hidrogenului. Chiar UO_2 obținut poate fi folosit catalizator. Viteza de reacție poate decurge rapid. Lucrînd la 5 ate și 150°C se observă dependența de suprafața catalizatorului. Produsul obținut este destul de pur.

Un procedeu similar pornește de la soluții alcaline reduse în autoclavă cu hidrogen sub presiune. Procesul decurge după reacția:



$$[UO_2(CO_3)_3]^{4-} + H_2 \xrightarrow[\text{catalizator}]{[UO_2]} UO_2 + CO_3^{2-} + 2HCO_3^- \qquad (62)$$

Parametrii optimi de lucru au fost următorii: 140—150°C la 10 ate timp de 4 ore în prezența catalizatorului UO_2. Produsul obținut conține 75% U, 2,3% SiO_2 și 1% ZrO_2.

5.12. AFINAREA URANIULUI

În faza finală uraniul dizolvat în mediu acid sau alcalin, după o eventuală concentrare și purificare parțială cu schimbători de ioni solizi sau extracție cu solvenți este în general precipitat sub forma unui diuranat în general ADU (în prezent există tendința suprimării acestui proces), denumit și *yellow cake*, care uscat este livrat ca atare. Dar așa

cum s-a văzut acest concentrat este impurificat cu elemente străine dintre care unele au secţiuni eficace de captură pentru neutronii lenţi foarte mari. În vederea utilizării uraniului în scopuri nucleare este necesară o purificare avansată, adică trebuie obţinut un produs de puritate nucleară în care prezenţa elementelor cu secţiuni eficace mari este inadmisibilă chiar la scară de urme. Astfel PR, Cd, B, Mn, Hf, In etc. sînt elemente deosebit de dăunătoare dacă se află într-un combustibil nuclear utilizat în reactori termici. Dintre PR, ^{149}Sm are secţiunea eficace pentru neutronii termici 41 000 b, ^{151}Eu cca 8 000 b, ^{155}Gd 61 000 b, ^{157} Gd 254 000 b şi ^{10}B 3 800 b, ^{113}Cd 20 000 b. În general cele mai mari valori ale secţiunii eficace se găsesc în grupa PR dar şi celelalte elemente sînt dăunătoare. Pentru acest motiv elementele ca borul şi cadmiul sînt folosite tot în scopuri nucleare dar pentru a controla funcţionarea unui reactor nuclear. Introducerea unor bare de oţel cu bor sau cadmiu vor reduce mult fluxul de neutroni prin absorbţia acestora pînă la limită, cînd reactorul este scos din funcţiune. Aceste bare se introduc pînă la o anumită adîncime menţinînd astfel reacţiile de fisiune sub control. În afara elementelor de mai sus mai există şi altele care au secţiuni eficace mai reduse dar şi acestea trebuie eliminate deoarece absorb şi ele neutronii termici. Din această categorie fac parte elemente ca: Se, Ag, Cl, Ta, Y, As, Mo etc. În afară de proprietăţile nucleare care sînt afectate de prezenţa elementelor străine totodată şi proprietăţile mecanice pot suferi schimbări importante.

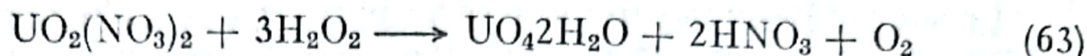
Un procedeu chimic de purificare care ar duce la un compus al uraniului ultrapur necesită desigur reactivi de mare puritate. Aceste cerinţe măresc mult preţul de cost al purificării. Cu toate acestea s-au găsit reactivi chimici obişnuiţi care se pot obţine la purităţi foarte mari ca: apa oxigenată, acidul oxalic, extractanţi organici etc.

Alegerea unui procedeu de afinaj este dictată de natura şi cantitatea impurităţilor prezente în concentratul uranifer. Pe de altă parte un rol determinant îl poate avea prelucrarea ulterioară a combinaţiilor de uraniu obţinute. Prin procedeele de purificare care se vor descrie va rezulta o combinaţie chimică a uraniului sau un oxid de puritate nucleară.

5.12.1. PROCEDEUL DE PURIFICARE CU APĂ OXIGENATĂ

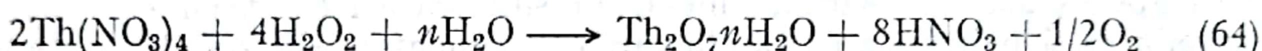
Procedeul de purificare al uraniului cu perhidrol a fost mult timp aplicat la scară industrială pînă la introducerea extractanţilor organici. Procedeul se bazează pe reacţia de precipitare a uraniului din mediu de acid azotic în intervalul de $pH = 0,5—2,5$, unde acesta se află sub forma de $UO_2(NO_3)_2$. Aşadar concentratul chimic (sau minereurile foarte

bogate) se dizolvă în HNO_3 iar după o prealabilă condiționare și filtrare se introduce H_2O_2 cînd are loc reacția de precipitare de mai jos:



$$UO_2(NO_3)_2 + 3H_2O_2 \longrightarrow UO_4 2H_2O + 2HNO_3 + O_2 \qquad (63)$$

Precipitatul de peroxid care se depune are culoarea galbenă și este foarte fin. Reacția de precipitare este cantitativă dacă se lucrează cu atenție. Se observă că din reacția chimică rezultă HNO_3 care poate micșora *p*H-ul mediului. Reacția (63) este caracteristică uraniului, celelalte elemente impuritate eventual prezente nu sînt antrenate, excepție făcînd doar Th și Ce IV. Dacă Th este prezent atunci este și el precipitat conform reacției:



$$2Th(NO_3)_4 + 4H_2O_2 + nH_2O \longrightarrow Th_2O_7 nH_2O + 8HNO_3 + 1/2O_2 \qquad (64)$$

Procedeul descris permite separarea completă a uraniului de PR și B adică de impuritățile cele mai dăunătoare din punct de vedere nuclear. Dacă soluția conține Cd, V, P, Li în cantități mari acestea (în special Cd) trebuie eliminate prealabil.

5.12.2. PURIFICAREA PRIN EXTRACȚIE CU SOLVENȚI ORGANICI

Extracția cu solvenți organici este aplicată astăzi pretutindeni la scară industrială datorită avantajelor net superioare celorlalte procedee de afinaj chimic. Extractanții organici au proprietatea de a extrage selectiv uraniul din anumite medii apoase. Procesul extracției decurge în trepte astfel că uraniul poate fi extras complet iar prin diverse artificii care se vor discuta în continuare, urmele de impurități eventual extrase pot fi eliminate.

Extractanții folosiți inițial au fost de tipul: alcooli, eteri, esteri, cetone însă în prezent s-au impus prin neta lor superioritate compușii organofosforici ca și aminele. În cele ce urmează se va insista asupra esterilor neutri organofosforici și în special a TBP-ului care este răspîndit pretutindeni unde este vorba de a purifica uraniul. Tipurile reprezentative ale extractanților neutri organofosforici sînt date mai jos:

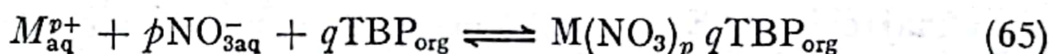
fosfații	$(RO)_3-PO$
fosfonații	$(RO)_2R-PO$
fosfinații	$(RO)R_2-PO$
fosfinoxizii	R_3-PO

Acești extractanți sînt esteri ai acidului fosforic care posedă grupa funcțională caracteristică PO. Un extractant organic care este de asemenea aplicat la scară industrială face parte din tipul fosfinoxizilor și

poartă denumirea de TOPO (tri-*n*-octilfosfin oxidul). Desigur în afara tipurilor menționate există și altele (cu două grupe fosforil, alte grupe funcționale etc.) asupra cărora nu se va putea insista în lucrarea de față. Dintre cele patru tipuri reprezentative, bazicitatea cea mai mare și de aici eficacitatea la extracție o au fosfinoxizii. Capacitatea la extracție scade de la fosfinoxid spre fosfat. Creșterea lanțului alchil mărește capacitatea la extracție, în cadrul aceleiași clase iar ramificația *(branching)* o micșorează ca dealtfel și grupările aromatice.

Extractantul cel mai util este TBP-ul și se va insista asupra lui deoarece totodată reprezintă comportarea membrilor acestei clase. TBP-ul s-a folosit mult în procesele de extracție în care se întîlnește faza apoasă azotică. Azotații metalelor sînt extrași ca specii solvatate neionizate și nehidratate. Din lucrări experimentale s-a stabilit că un metal trivalent este extras ca $M(NO_3)_3 3TBP$, tetravalent ca $M(NO_3)_4 2TBP$, hexavalent sub forma UO_2^{++}, PuO_2^{++} etc. ca $MO_2(NO_3)_2 2TBP$ așadar un număr fix de molecule TBP. Se mai remarcă totodată și lipsa apei de hidratare în specia extrasă. Deoarece TBP are densitatea foarte apropiată de a apei se va dilua cu un solvent nepolar în general kerosen. În faza apoasă nitrică se formează specii complexe ca: $M(NO_3)^{(p-1)+}$ ... $M(NO_3)_p$ dar numai specia neutră este practic extractibilă. Mărind deci concentrația NO_3^- se formează un număr mai mare de specii neutre ducînd astfel la creșterea extracției. Dar odată cu metalul M și HNO_3 este extras sub forma speciei HNO_3TBP.

Reacția de bază prin care are loc extracția este următoarea:



$$M_{aq}^{p+} + pNO_{3aq}^- + qTBP_{org} \rightleftharpoons M(NO_3)_p\, qTBP_{org} \quad (65)$$

Se pare că M se leagă de O din grupa PO. Reacția chimică prin care azotatul metalului M este extras în faza organică se caracterizează printr-o constantă de echilibru K definită astfel:

$$K = [M(NO_3)_p\, qTBP]/[M^{p+}]\,[NO_3^-]^p\,[TBP]^q \quad (66)$$

Dacă se notează concentrația complexului format în faza organică cu C_M iar în faza apoasă cu C_{Maq} atunci coeficientul de distribuție D între cele două faze va fi:

$$D = C_M / C_{Maq} \quad (67)$$

Înlocuind C_{Maq} cu $[M^{p+}]$ și C_M cu $M(NO_3)_p\, qTBP$ se obține:

$$D = K[NO_3^-]^p\,[TBP]^q \quad (68)$$

Dacă se variază concentrația TBP-ului în diluent, menținînd neschimbată aciditatea respectiv compoziția fazei apoase, atunci se stabilește că: $D_M = f([TBP]^q)$ restul fiind constante,

$$\partial \log \cdot D/\partial \log\,[TBP] = q \quad (69)$$

Această relație permite calculul numărului de solvatare q dar este valabilă la concentrații mici în TBP iar M trebuie să fie la scară trasoare. Dacă $\partial \log D / \partial \log[\text{TBP}]$ variază sau nu este un număr întreg atunci se presupune existența a doi sau mai mulți componenți solvatați. O tratare exactă a problemei presupune introducerea coeficienților de activitate pentru faza apoasă iar pentru cea organică se lucrează la

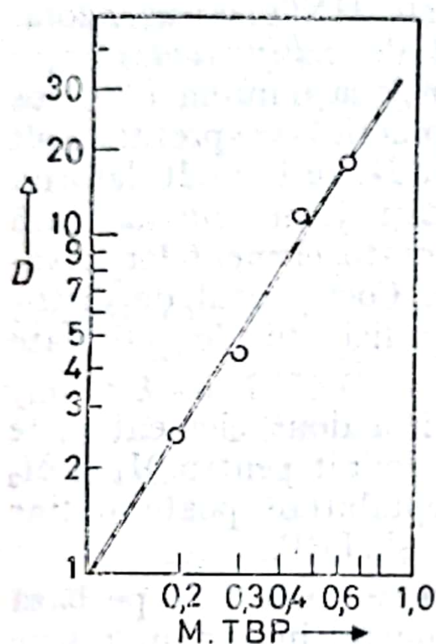


Fig. 5.24. Distribuția U VI din mediu 2,5 M HNO_3 în TBP.

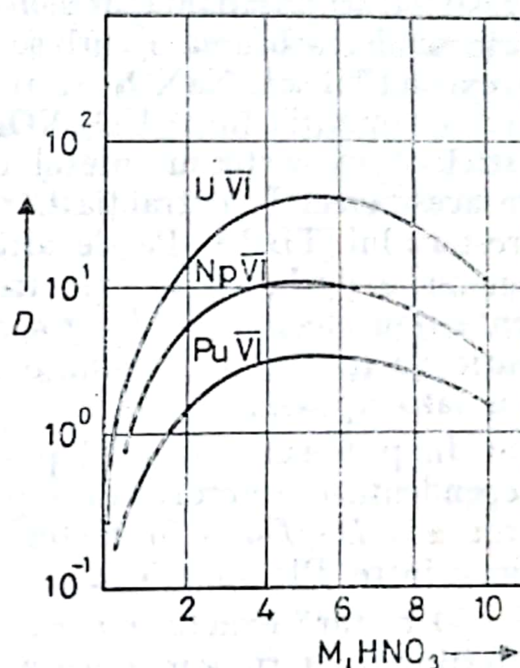


Fig. 5.25. Distribuția actinidelor U VI, Np VI, Pu VI, în 20% TBP, în funcție de concentrația HNO_3.

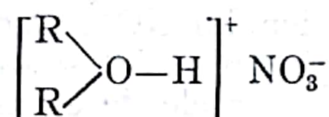
diluții mari. La concentrații mari în TBP pot să apară variații ale lui q. Cel mai adesea q se determină printr-o reprezentare grafică a lui $\log D$ funcție de $\log[\text{TBP}]$, cînd se presupune că se obține o dreaptă. Panta dreptei este numărul mediu q de solvatare. Mediul apos se menține constant. Un exemplu clasic este dat în fig. 5.24. Dar așa cum s-a arătat D depinde și de concentrația ionului NO_3^-. Dacă se menține concentrația TBP-ului în faza organică constantă și se studiază dependența de concentrația NO_3^- atunci se obțin curbele de extracție din fig. 5.25 pentru $UO_2(NO_3)_2$ în prezența diverselor actinide. Situația este similară dacă se ia $NpO_2(NO_3)_2$ sau $PuO_2(NO_3)_2$. Astfel se remarcă dependența lui D de concentrația HNO_3, curba urcînd destul de mult indicînd creșterea extracției cu mărirea lui NO_3^-. Acest lucru este caracteristic mecanismului de extracție descris căci cantitatea de complex crește și ea. Începînd însă de la aciditatea de 5—6 M HNO_3 după atingerea unui maxim urmează o scădere bruscă. Trebuie subliniat că factorul $[\text{TBP}]^q$ scade cu aciditatea iar HNO_3 este și el incomplet disociat. Coeficienții de activitate în faza apoasă joacă un rol important ca de altfel și neidealitatea fazei organice. În procesul extracției se va ține

seama de efectul de salifiere *(salting out)*. Mărind deci concentrația HNO_3, extracția elementului crește dar totodată crește și extracția HNO_3 astfel că la un moment dat influența acestuia din urmă devine apreciabilă explicînd forma curbei prin competiția la extracție a ambelor componente. Extracția HNO_3 va reduce numărul de molecule de TBP accesibile extracției metalului, mai ales la concentrații mari în acid (peste 7 M). Așadar apare efectul rezultant la acidități mari reflectat prin scăderea bruscă a curbei. Dacă se înlocuiește HNO_3 cu un azotat neextractibil ca $NaNO_3$ sau $Al(NO_3)_3$ efectul de *salting out* rămîne însă competiția între $UO_2(NO_3)_2$ și azotații menționați nu mai are loc astfel că extracția uraniului crește mult. În practică se profită mult de acest efect la extracția U, Np și Pu. Așadar D crește mult datorită creșterii lui $[TBP]^q$. Pe de altă parte, la acidități joase pot să apară fenomene de hidroliză care trebuie evitate. Azotații elementelor trivalente dau efecte de *salting out* mai pronunțate. Coeficientul de distribuție va fi afectat de schimbările produse în coeficienții de activitate din faza apoasă.

În procesul extracției posibilitatea separării a două elemente este dependentă de factorul de separare α care este definit pentru M_1 și M_2 prin $\alpha = D_{M_1}/D_{M_2}$. Un factor de separare acceptabil se poate obține chiar între PR funcție de concentrația HNO_3 și TBP.

O tratare exactă a mecanismului extracției se poate face pe baza interpretării termodinamice a proceselor unde un rol important revine coeficienților de activitate.

Înainte de utilizarea esterilor organofosforici în tehnologia uraniului s-au folosit și alți extractanți deja menționați în partea introductivă (alcooli, eteri, esteri, cetone). Dintre aceștia un rol deosebit l-au jucat extractanții care formează săruri de oxoniu. Forma unui astfel de compus depinde de un extractant organic conținînd oxigen precum și de prezența unui acid mineral. Eterul etilic solubilizează HNO_3 formînd compusul de mai jos:



Unele metale formează complecși acizi care apoi sînt extrași prin mecanismul discutat. Rolul agentului de salifiere *salting out* este pronunțat căci la extracție se formează specii solvatate în care intră anionul anorganic. Uneori în astfel de specii intră și cîteva molecule de apă. Extractantul este folosit nediluat. O situație similară apare la extracția uraniului din mediu de HNO_3 cînd la concentrații mici în UO_2^{++} constanta de distribuție depinde de NO_3^-:

$D = K[NO_3^-]^2 \gamma_\pm^3$, unde γ = coeficientul de activitate.

Prezența nitraților mărește mult extracția speciilor neutre.

Extracția uraniului este deci considerată ca făcînd parte din sisteme de asociere ionică. În faza apoasă ionul $UO_2(H_2O)_6^{++}$ cu NO_3^- formează specia $UO_2(H_2O)_4(NO_3)_2$ în care un extractant puternic bazic ca butanolul înlocuiește treptat apa din sfera de coordinație.

Revenind la procesul tehnologic, extracția uraniului decurge cel mai frecvent în extractoare de tip mixer-settler în trepte. În prezent există uzine care preferă efectuarea procesului extracției în coloane cu pulsații. Coloanele cu pulsații necesită o atenție deosebită spre deosebire de extractoarele mixer-settler. Un eventual deranjament în primul caz duce la oprirea instalației, în schimb un mixer-settler (o treaptă) defectă poate fi ocolită fără ca instalația să fie afectată. Proiectarea unei coloane cu pulsații este dificilă, frecvența pulsurilor ca și amplitudinea lor joacă un rol important. Desigur există și alte tipuri de extractoare care pot fi găsite în tratate de specialitate.

Revenind la purificarea uraniului se pornește de la turta de concentrat *(yellow cake)* care se dizolvă în HNO_3 iar soluția se filtrează. Se lucrează cu soluții cît mai concentrate, 350 g/l U. Aciditatea se menține la 3—6 M HNO_3 funcție de impuritățile prezente. Extracția decurge în instalații mixer-settler care epuizează treptat faza apoasă și se caută saturarea în uraniu a fazei organice. Astfel TBP-ul de 40% are o capacitate de 150—160 g/l U iar cel de 20% de 70—80 g/l U. În condițiile în care faza organică este saturată în uraniu celelalte elemente impuritate ca: PR, Zr, B, Cd etc. rămîn în faza apoasă. Diluentul întîlnit în practică este kerosenul adică fracțiunea de hidrocarburi care distilă între 180—220°C și care mai prezintă avantajul unui punct de inflamabilitate de cca 40°C.

Faza organică este apoi spălată într-o instalație similară cînd o parte din impurități sînt reextrase împreună cu ceva uraniu. În continuare are loc striparea în aparatură de același gen, în general cu apă demineralizată cînd uraniul trece în faza apoasă la o concentrație de 70—80 g/l. Soluția de azotat obținută $UO_2(NO_3)_2$ prezintă acum o înaltă puritate și satisface scopurilor nucleare. Această soluție poate apoi fi concentrată și prelucrată în continuare pentru obținerea finală a oxizilor, UF_4 sau uraniului metalic. O altă variantă constă în precipitarea uraniului ca diuranat ADU de mare puritate care va fi apoi prelucrat pentru obținerea combustibilului nuclear.

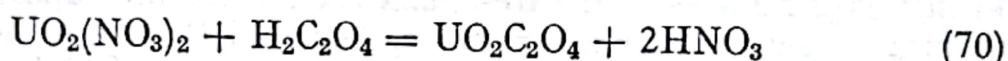
5.12.3. PURIFICAREA URANIULUI CU CARBONAT DE AMONIU

Se cunoaște faptul că U VI formează cu ionul CO_3^{2-} un complex de formulă $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ comportare caracteristică. Complexul este foarte stabil și totodată și solubil. Folosirea carbonatului de amoniu prezintă avantajul că deși mai scump evită prezența ionului sodiu greu

de îndepărtat. Ionul NH_4^+ se elimină ușor la calcinare. Pe de altă parte carbonatul de amoniu este pur spre deosebire de cel de sodiu care introduce el însăși o serie de impurități. Complexul de UTA (uraniltricarbonat de amoniu) are o solubilitate de 50 g/l la 40°C și deci se separă de toate impuritățile care dau carbonați insolubili. Prezența în soluție a V, As, P, duce la compuși solubili care vor impurifica produsul final. În cazul concentrațiilor mari de carbonat și temperaturi scăzute UTA precipită ca sare pură. Impuritățile rămîn în soluție. UTA după separare, uscare se calcinează cînd se obține U_3O_8 pur. Acesta din urmă este stabil și cel mai ușor de păstrat pînă la o prelucrare ulterioară la combustibilul nuclear dorit.

5.12.4. PURIFICAREA URANIULUI CU ACID OXALIC

Purificarea cu acid oxalic a fost utilizată în perioada anterioară existenței solvenților organici. Procedeul constă în precipitarea oxalatului din mediu de HNO_3 prin adăugare de acid oxalic:



$$UO_2(NO_3)_2 + H_2C_2O_4 = UO_2C_2O_4 + 2HNO_3 \quad (70)$$

Produsul de solubilitate al oxalatului în mediu 1—3 M HNO_3 este de $3 \cdot 10^{-9}$. La concentrații mari în HNO_3 rezultă un oxalat monohidratat. În alte condiții se obține un trihidrat. Din reacția de precipitare concentrația HNO_3 crește. Introducerea unui mare exces de acid oxalic duce la formarea unui complex solubil: $H_2[UO_2(C_2O_4)_2]$, și deci eventuale pierderi. În mediu acid în condiții optime de lucru restul impurităților sînt solubile. Toriul și PR pot însă interfera și deci este necesară o prealabilă separare a lor. Oxalatul de uranil se filtrează, se usucă și apoi se calcinează la 800—900°C cînd în prezența O_2 rezultă U_3O_8. Dacă este necesar oxalatul se poate reduce la UO_2.

5.13. OBȚINEREA COMBUSTIBILULUI NUCLEAR

Următoarea etapă în procesul fabricării unui combustibil nuclear este stabilirea unor compuși chimici simpli în care cantitatea de uraniu să fie maximă pe unitatea de volum, să reziste la temperaturi ridicate necesare unui randament termic bun, să prezinte rezistență mecanică și chimică. Pe de altă parte în cazul folosirii reactorilor nucleari pe bază de combustibil uraniu îmbogățit, este necesară o etapă de trecere prin UF_4. Deoarece toate procedeele actuale folosesc pentru îmbogățire UF_6 este explicabilă necesitatea obținerii UF_4 ca materie primă pentru obținerea celeilalte componente.

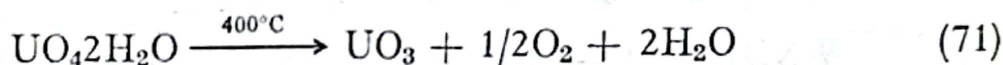
Există de asemenea și reactori nucleari care folosesc drept combustibil nuclear uraniul metalic. Pornind de la aceste considerente astăzi

s-a ajuns la concluzia că oxizii de uraniu prezintă un rol deosebit în procesul obţinerii unui combustibil nuclear. Uraniul metalic este folosit mai rar în scopuri nucleare pentru o serie de dezavantaje care rezultă din comportarea sa la temperaturi ridicate prin multiplele sale schimbări de fază (anizotropie pronunţată).

Dioxidul de uraniu este folosit pe scară largă sub formă de combustibil nuclear în urma unui tratament termic potrivit şi mai ales datorită inerţiei sale la temperatură ridicată, şi densităţii mari. Tetrafluorura de uraniu necesară la prepararea UF_6 se obţine pornind de la UO_2 deci de la un oxid. Din UF_4 se ajunge la uraniu metalic. Ca urmare a celor enumerate, oxizii uraniului şi în special UO_2 joacă un rol deosebit în energetica nucleară. Desigur acest oxid trebuie să fie de puritate nucleară, deci să provină dintr-un compus care a suferit tratamentul de afinare descris.

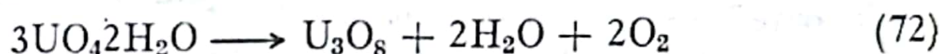
5.13.1. OXIZI DE URANIU DIN PEROXID

S-a amintit că un procedeu de afinare porneşte de la precipitarea uraniului cu perhidrol cînd rezultă un peroxid. Prin calcinarea acestuia în atmosferă de oxigen se obţin următorii compuşi, funcţie de temperatură.



$$UO_4 2H_2O \xrightarrow{400^\circ C} UO_3 + 1/2 O_2 + 2H_2O \qquad (71)$$

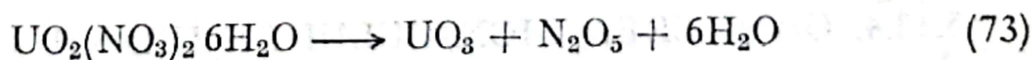
La temperaturi mai ridicate cuprinse între 600—900°C are loc:



$$3UO_4 2H_2O \longrightarrow U_3O_8 + 2H_2O + 2O_2 \qquad (72)$$

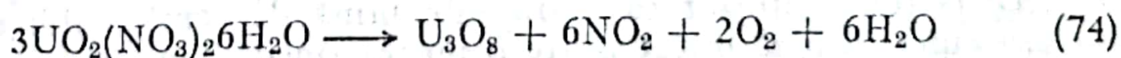
5.13.2. OXIZI DE URANIU DIN AZOTAT DE URANIL

Soluţiile pure de azotat de uranil obţinute în procesul extracţiei cu solvenţi organici se concentrează pînă la cristalizarea $UO_2(NO_3)_2 6H_2O$. Prin calcinarea lui se obţine un oxid de uraniu a cărui compoziţie este determinată de temperatura de lucru. În intervalul de temperatură 300—450°C are loc reacţia:



$$UO_2(NO_3)_2 6H_2O \longrightarrow UO_3 + N_2O_5 + 6H_2O \qquad (73)$$

La temperaturi mai ridicate, 600—900°C, reacţia decurge astfel:



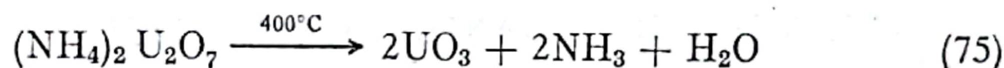
$$3UO_2(NO_3)_2 6H_2O \longrightarrow U_3O_8 + 6NO_2 + 2O_2 + 6H_2O \qquad (74)$$

În practica industrială reacţia are loc la 400°C pentru a se obţine UO_3 care satisface mai bine etapele viitoare ale reducerii.

Calitatea produsului este dependentă atît de temperatura de calcinare cît și de durata procesului. Concentrația soluției inițiale joacă de asemenea un rol asupra calității produsului. Alimentarea cu o soluție de 100% $UO_2(NO_3)_2 6H_2O$ duce la obținerea de granule mari în timp ce introducerea unei soluții mai diluate are ca rezultat o granulometrie fină. Procesul denitrării decurge în condiții optime dacă se lucrează în pat fluidizat.

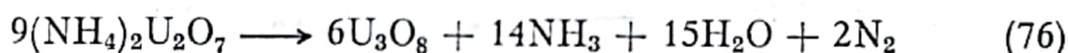
5.13.3. OXIZI DE URANIU DIN DESCOMPUNEREA DIURANATULUI DE AMONIU

Prin descompunerea termică a ADU se eliberează NH_3 care la rîndul său este recuperat. Din acest proces rezultă UO_3 sau U_3O_8 funcție de temperatura de descompunere astfel:



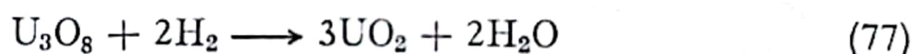
$$(NH_4)_2 U_2O_7 \xrightarrow{400°C} 2UO_3 + 2NH_3 + H_2O \qquad (75)$$

UO_3 obținut, de culoare portocalie, are o densitate mai mică decît cel corespunzător descompunerii azotatului. Granulele UO_3 produse prin descompunerea ADU sînt constituite din granule mai mari în componența cărora intră însă granule mici. Dacă temperatura de calcinare este cuprinsă între 600—900°C are loc reacția:



$$9(NH_4)_2U_2O_7 \longrightarrow 6U_3O_8 + 14NH_3 + 15H_2O + 2N_2 \qquad (76)$$

Amoniacul care se degajă se poate descompune în N_2 și H_2 iar acesta din urmă poate reduce U_3O_8 astfel:



$$U_3O_8 + 2H_2 \longrightarrow 3UO_2 + 2H_2O \qquad (77)$$

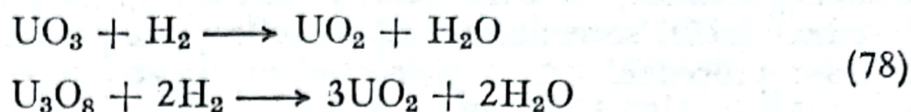
Prin descompunerea ADU la peste 600°C rezultă deci și UO_2 în urma procesului de reducere cu hidrogen.

Dar așa cum s-a arătat uneori se întîlnesc săruri de uraniu de mare puritate ca UTA sau oxalatul. Prin calcinarea acestora se poate ajunge la oxizi ca UO_3 sau U_3O_8 funcție de temperatura de descompunere.

5.13.4. OBȚINEREA DIOXIDULUI DE URANIU

Dintre oxizii uraniului UO_2 prezintă cea mai mare importanță deoarece poate fi utilizat ca atare sub formă de combustibil nuclear. Dar așa cum s-a mai arătat poate fi un intermediar în procesul preparării UF_4 materie primă la obținerea UF_6 sau uraniului metalic. Pentru motivele enumerate trebuie să prezinte puritate nucleară adică să provină din oxizii superiori menționați care au suferit tratamentele de puri-

ficare discutate. Așadar UO_2 provine din reducerea UO_3 sau U_3O_8. Agentul reducător cel mai folosit este hidrogenul care la 600—900°C duce la următoarele reacții:

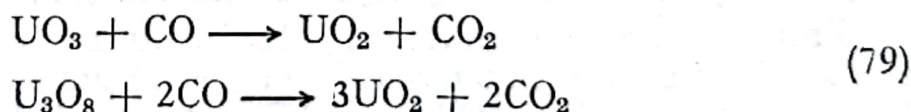


$$\begin{aligned} UO_3 + H_2 &\longrightarrow UO_2 + H_2O \\ U_3O_8 + 2H_2 &\longrightarrow 3UO_2 + 2H_2O \end{aligned} \qquad (78)$$

Temperatura de reacție joacă un rol hotărîtor în proces căci altfel produsul nu corespunde formulei UO_2 ci UO_{2+x}. Dioxidul obținut la 800°C este piroforic și are o formulă apropiată de cea stoechiometrică. Granulometria fină duce la un produs instabil (piroforic) datorită suprafeței mari rezultată pornind de la un oxid superior de granulație mică. La temperaturi mai mari de 900°C are loc o sinterizare parțială iar granulația crește. Același lucru este valabil dacă materia primă este U_3O_8 care provine dealtfel din o calcinare la o temperatură mai ridicată care a dus de fapt la o sinterizare prealabilă reducerii. Un UO_2 care va fi prelucrat pentru combustibil nuclear se va obține deci la o temperatură de reducere mai ridicată pentru a-l sinteriza și a evita astfel comportarea sa piroforică în aer. În schimb cel destinat tetrafluorurii este bine să fie cît mai reactiv iar prezența aerului va fi evitată.

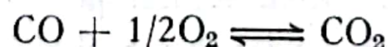
Procesul reducerii poate avea loc în instalații continue unde principiul cel mai răspîndit este al patului fluidizat în trepte. Aici se introduce oxidul sub formă de pulbere prin care barbotează gazul reducător H_2 sau amestec de $H_2 + N_2$. Cele două faze circulă după principiul cunoscut în contracurent. Faza solidă traversează cuptorul de sus în jos iar gazul introdus pe la partea inferioară va menține pulberea în suspensie, străbătînd coloana în sens invers. În alte procedee se mai folosesc cuptoare rotative cu agitare mecanică, bandă etc. Procedeele discontinui sînt mai rar folosite; într-un astfel de proces ADU este întîi uscat apoi calcinat și în final redus. În unele cazuri ca agent de reducere se folosește NH_3 care la temperatura ridicată se disociază în $N_2 + H_2$. Hidrogenul care de fapt este agentul reducător se află diluat cu un mediu inert. În Franța se folosește acest procedeu în care NH_3 gazos este introdus în cuptor unde se disociază în cele două componente.

Oxizii uraniului mai pot fi reduși și cu alți agenți ca: CH_4, CO. Reducerea cu CO are loc astfel:



$$\begin{aligned} UO_3 + CO &\longrightarrow UO_2 + CO_2 \\ U_3O_8 + 2CO &\longrightarrow 3UO_2 + 2CO_2 \end{aligned} \qquad (79)$$

La temperatura la care are loc reacția există însă un echilibru între CO și CO_2 astfel că:



$$CO + 1/2O_2 \rightleftharpoons CO_2$$

Datorită acestui proces posibilitatea de reducere a UO_2 se micșorează

5.13.5. TETRAFLUORURA DE URANIU

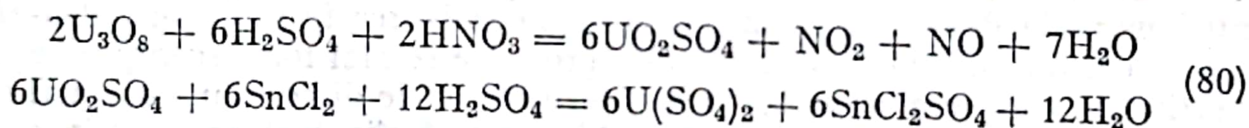
Tetrafluorura de uraniu este un compus de mare importanţă în tehnologia nucleară deoarece este folosit la obţinerea UF_6 sau a uraniului metalic. Astăzi se cunosc două metode principale care realizează acest produs: procedeul umed şi procedeul uscat.

a) Obţinerea UF_4 pe cale umedă

Uraniul prezent în soluţia unui acid mineral în starea tetravalentă poate fi precipitat cu HF la forma de UF_4xH_2O. În cazul cînd se folosesc în acest scop săruri de uranil, se efectuează o prealabilă reducere a U VI la U IV. Reducătorii cel mai frecvent întîlniţi sînt: şpanul de fier, zinc metalic, titan, $SnCl_2$, ditionit, reducere electrolitică, fotochimic în mediu de alcool etc. Dezavantajul tratamentului umed constă în faptul că produsul obţinut este hidratat.

Unul dintre procedeele aplicate la scară industrială porneşte de la atacul UO_2 cu HF soluţie. În timpul procesului, care are loc într-un vas cu agitare, la 75°C, se adaugă apă pentru a se evita îngroşarea produsului obţinut care are formula $UF_4 2,5H_2O$. Tetrafluorura obţinută se filtrează, se spală cu apă şi alcool. Uscarea se face la 150°C cînd oxidarea este neglijabilă. Deshidratarea se face în cuptor la 450°C în mediu de azot.

O altă metodă industrială porneşte de la atacul U_3O_8 cu amestec $H_2SO_4 + HNO_3$ sau $HCl + HNO_3$ după care are loc reducerea cu $SnCl_2$:



$$2U_3O_8 + 6H_2SO_4 + 2HNO_3 = 6UO_2SO_4 + NO_2 + NO + 7H_2O$$
$$6UO_2SO_4 + 6SnCl_2 + 12H_2SO_4 = 6U(SO_4)_2 + 6SnCl_2SO_4 + 12H_2O \quad (80)$$

Există însă pericolul formării sulfatului tetrahidratat insolubil care poate impurifica tetrafluorura. Prezenţa acidului fluorhidric înlătură acest inconvenient prin formarea unui complex solubil care la 100°C se descompune în $U(SO_4)_2 8H_2O$ foarte solubil care nu impurifică tetrafluorura.

O metodă practică care însă nu duce la un randament prea mare constă în reducerea electrolitică a unei combinaţii a ionului UO_2^{++} însoţită de precipitarea UF_4xH_2O cu ajutorul HF.

Procedeul Excer prelucrează soluţii sulfurice de uraniu sub forma anionică (U VI) care sînt trecute pe o răşină anionică puternic bazică. Răşina se spală cu 8 M HCl iar U VI va trece sub formă anionică clorhidrică cînd este reţinut. Eluînd cu apă se obţine un efluent de UO_2Cl_2 care în prezenţa HF şi prin reducere electrolitică trece în $UF_4 0,75H_2O$ lucrînd la 95°C. Într-un procedeu similar japonez o soluţie sulfurică de U VI este extrasă în TOA (kerosen). Complexul sulfuric extras este transformat prin tratare cu 8 M HCl într-un compus clorhidric care apoi

este stripat cu 0,05 M HCl. Soluţia este redusă electrolitic cînd U VI trece în U IV iar în final încălzită la 90°C şi în prezenţă de HF (50%) precipită tetrafluorura hidratată. Produsul este deshidratat la 400°C în mediu de gaz inert. În astfel de procedee se folosesc hidroflorinatoare care lucrează discontinuu sau continuu. Într-un procedeu continuu soluţiile de U IV şi HF sînt introduse pe la baza hidroflorinatorului cilindric terminat conic. Reactorul este prevăzut cu agitator şi încălzitor. Deşi reacţia are loc la bază, particulele de UF_4 sînt menţinute în suspensie un timp de 3—4 ore pentru creşterea cristalului. Produsul are formula UF_4xH_2O, cu $x = 0{,}5—2{,}5$ molecule apă de constituţie funcţie de acid, temperatură şi timp de reacţie. Precipitatul se elimină pe la partea inferioară, se usucă se spală şi este trecut la dehidratare. Tetrafluorura supusă dehidratării poate fi de tip ortorombic $UF_4 2{,}5H_2O$, cubic $UF_4 1{,}5H_2O$, monoclinic $UF_4 0{,}75H_2O$ sau un amestec. Dehidratarea se face în pat fix sau fluidizat dar în absenţa totală a aerului. Temperatura poate fi 250—350°C lucrîndu-se în vid sau în atmosferă de azot. Produsul conţine UF_4 de peste 99%.

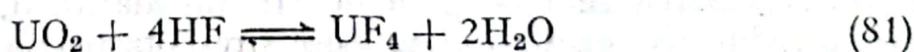
O variantă aplicată la scară industrială (Fernald USA) este procedeul Winlo. În această metodă uraniul din deşeuri este solubilizat, soluţia corectată cu HF şi $CuSO_4$ şi apoi este încălzită la 90°C. În continuare se barbotează SO_2 cînd precipită $UF_4 0{,}75H_2O$. În soluţie se formează CuCl care ar avea o acţiune catalitică asupra reducerii U VI. Clorura cuproasă este continuu produsă prin acţiunea SO_2. La temperaturi mai coborîte apa de hidratare creşte formîndu-se $UF_4 2{,}5H_2O$.

Tetrafluorura de uraniu obţinută pe cale umedă, din mediu puternic acid este de mare puritate deoarece în condiţiile de lucru celelalte elemente prezente rămîn în soluţie. PR şi toriul se presupun că lipsesc.

De asemenea există procedee pe cale umedă în care se obţin fluoruri duble care prezintă avantajul că nu sînt hidratate şi totodată se pot descompune uşor. Exemplul cel mai reprezentativ este NH_4UF_5 care la 450°C se descompune trecînd în UF_4. Obţinerea unei fluoruri duble cu NaF de forma $NaUF_5$ se poate folosi la producerea uraniului metalic prin reducere.

b) Obţinerea UF_4 pe cale uscată

Pînă în prezent cel mai răspîndit procedeu de fabricare a tetrafluorurii este realizat pe cale uscată deoarece produsul nu este hidratat. Materia primă de la care se porneşte este UO_2 şi HF anhidru. Reacţia are loc la 400—550°C:



$$UO_2 + 4HF \rightleftharpoons UF_4 + 2H_2O \qquad (81)$$

fiind necesar un exces de HF deoarece reacţia este reversibilă. Viteza de reacţie depinde de activitatea UO_2, de modul cum acesta a fost

preparat, de temperatura de reducere și de granulația UO_3 de la care provine. Prin descompunerea ADU se obține un UO_2 cu reactivitate mare deoarece are granule foarte fine și se fluorurează la temperaturi mai coborîte. Reacția de mai sus este exotermă și trebuie condusă cu atenție pentru a se evita formarea oxifluorurilor în general ca urmare a hidrolizei:



$$UF_4 + H_2O + 1/2O_2 \rightleftharpoons UO_2F_2 + 2HF \qquad (82)$$

Prezența aerului și a vaporilor de apă se va evita prin purjarea instalației cu un gaz inert. În condițiile amintite procesul fluorurării începe la 250°C dar la temperaturi de peste 500°C există pericolul sinterizării însoțit de aglomerare. Dacă însă UO_3 rezultă din $UO_2(NO_3)_2$ atunci pericolul sinterizării este mai redus chiar la 600°C. Instalațiile industriale pentru realizarea procesului diferă. Astfel în S.U.A. și Franța s-au folosit cuptoare orizontale construite din monel. Bioxidul de uraniu străbate cîteva cuptoare prevăzute cu un sistem de șnecuri iar HF anhidru parcurge instalația în curent contrar. În Anglia și în alte țări s-a impus procedeul fluorurării în pat fluidizat. Instalațiile industriale de acest tip sînt construite din nichel, monel, inconel etc. Procedeul este mai eficient dar necesită un control mai riguros. În fig. 5.26 sînt redate două unități în care procesul decurge în pat fluidizat. În prima unitate are loc reducerea UO_3 cu hidrogen iar în a doua fluorurarea UO_2 cu HF anhidru la UF_4. În acest procedeu eficiența fluorurării este mai mare iar controlul temperaturii mai riguros evitîndu-se supraîncălziri locale. În pat fluidizat gradientul de temperatură este controlat iar valoarea maximă se află la intrarea gazului. Faza solidă va fi introdusă pe la partea superioară a coloanei iar cea gazoasă pe la bază. Coloana este prevăzută cu talere și preapline după principiul cunoscut. Pulberea este menținută pe taler în barbotare și curge de pe talerul superior pe cel inferior. Alimentarea primei coloane cu UO_3 pulbere se face cu N_2 gaz lift. Hidrogenul în unitatea de reducere I iar HF anhidru în cea de hidrofluorurare II sînt în prealabil încălzite. La baza primei unități, după reducerea UO_3, rezultă UO_2 care este antrenat cu N_2 gaz lift la vîrful coloanei de hidrofluorurare II. La baza acesteia rezultă UF_4. Ambele coloane sînt prevăzute la vîrf (evacuarea gazului) cu ventilație care duce la filtre de captare pentru pulberi antrenate iar în cazul HF acesta este în final reținut.

Tetrafluorura obținută are densitatea 3,5 și are o puritate de cca 98%, restul de 2% fiind UO_2 și UO_2F_2.

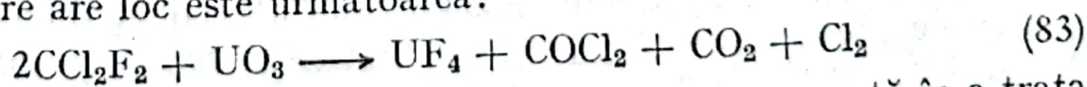
În alte procedee, peleții de diuranat se introduc în cuptoare rotative iar UO_3 obținut prin descompunere este redus cu hidrogen și în final hidrofluorurarea se face periodic. În instalațiile din R.F.G. s-a pornit de la reducerea oxalatului în cuptoare rotative la 550°C în prezența hidrogenului. După obținerea UO_2 se introduce HF anhidru. În alte metode HF anhidru este înlocuit cu freoni în special freonul 12 de for-



mulă CCl_2F_2 iar în afară de UO_2 se mai poate folosi UO_3 sau U_3O_8. Reacția are loc la 400°C în exces de freon, pentru a evita formarea UCl_4. În stadiul inițial se introduce chiar oxigen pentru a se obține UO_2F_2

Fig. 5.26. Obținerea UF_4 anhidră, în pat fluidizat.

dar în final numai freon 12 pentru a efectua transformarea la UF_4. Reacția care are loc este următoarea:

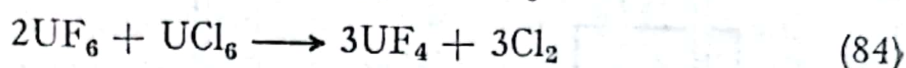


$$2CCl_2F_2 + UO_3 \longrightarrow UF_4 + COCl_2 + CO_2 + Cl_2 \qquad (83)$$

În Belgia s-a pus la punct procedeul Decroly care constă în a trata UO_2 cu NH_4HF_2 cînd rezultă o fluorură dublă de uraniu și amoniu.

Produsul se descompune în vid ducînd la UF_4 și NH_4F. Acesta din urmă trece la un tratament chimic pentru reconstituirea NH_4HF_2 care apoi se reintroduce în circuitul de fabricație. Reacția decurge în cuptoare în care $UO_2 + NH_4HF_2$ fin măcinate și prealabil omogenizate sînt încălzite la peste 125°C care este temperatura de topire a NH_4HF_2. Descompunerea fluorurii duble are loc într-un cuptor separat aflat sub vid.

Alteori este necesară transformarea UF_6 rezultat la îmbogățirea ^{235}U în UF_4. Acest lucru este posibil prin reducere cu hidrogen. UF_4 se mai poate obține din reacția între UF_6 cu UCl_6:

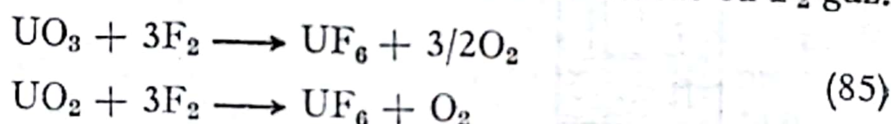


$$2UF_6 + UCl_6 \longrightarrow 3UF_4 + 3Cl_2 \qquad (84)$$

5.13.6. OBȚINEREA HEXAFLUORURII DE URANIU

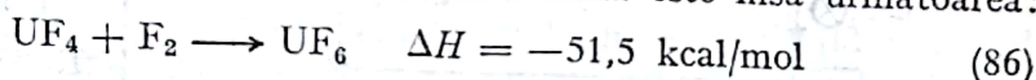
Hexafluorura de uraniu este unul dintre cei mai importanți produși folosiți în energetica nucleară. Astăzi UF_6 este singurul compus în stare gazoasă care se utilizează în procesele de îmbogățire pentru a obține un uraniu concentrat în ^{235}U. Cantități enorme sînt folosite în scopul amintit. Dintre procedeele de fabricare a UF_6 cel mai răspîndit este acela care pornește de la UF_4 prin oxidare cu fluor gaz.

În principiu UF_6 se poate prepara din orice compus al uraniului dacă se tratează cu F_2 gaz sau alt agent de fluorurare: BrF_3, CoF_3, ClF_3. Printre primele procedee folosite la obținerea UF_6 se amintesc cîteva în care materia primă a fost un oxid care s-a fluorurat cu F_2 gaz.



$$UO_3 + 3F_2 \longrightarrow UF_6 + 3/2O_2$$
$$UO_2 + 3F_2 \longrightarrow UF_6 + O_2 \qquad (85)$$

Reacția cea mai răspîndită la scară industrială este însă următoarea:



$$UF_4 + F_2 \longrightarrow UF_6 \qquad \Delta H = -51{,}5\ \text{kcal/mol} \qquad (86)$$

În cazul UF_4 pure temperatura de reacție este de cca 350—450°C. Literatura discută diverse mecanisme cu formarea eventuală a UF_5 ca fază intermediară însă se pare că reacția cea mai plauzibilă ar fi (86). Prezența UF_5 ca și a altor compuși intermediari este de nedorit deoarece se topesc destul de ușor existînd pericolul sinterizării. Același lucru poate avea loc cu UF_4 la temperaturi mai ridicate. Impuritățile care se găsesc în UF_4 pot duce la compuși ușor sinterizabili necesitînd astfel schimbarea temperaturii de reacție. În cazul impurităților și mai ales a sodiului se formează fluoruri complexe cu comportarea amintită. Pentru a se evita acest lucru se face o diluare a UF_4 cu CaF_2 iar F_2 se introduce în amestec cu N_2. Din reacție pot rezulta și alți compuși nedoriți ca: UO_2F_2, UF_5, U_2F_9, U_4F_{17}. Actualmente există tendința ca UF_4 să se obțină din concentrate de minereuri care se fluorurează direct. Desigur

în aceste condiții impuritățile sînt și aici prezente iar sodiul duce la complexul UF_4xNaF. În acest caz UF_4 se diluează cum s-a arătat ca și F_2. Procesul are loc în pat fluidizat. Temperatura de reacție este dependentă de conținutul de impurități în UF_4. Prezența Mo, V duc la MoF_6 și VOF_3 care interferează la faza de purificare.

Procedeele discontinue de fluorurare s-au dovedit nerentabile datorită unor randamente slabe. Aceasta se explică prin contactul redus

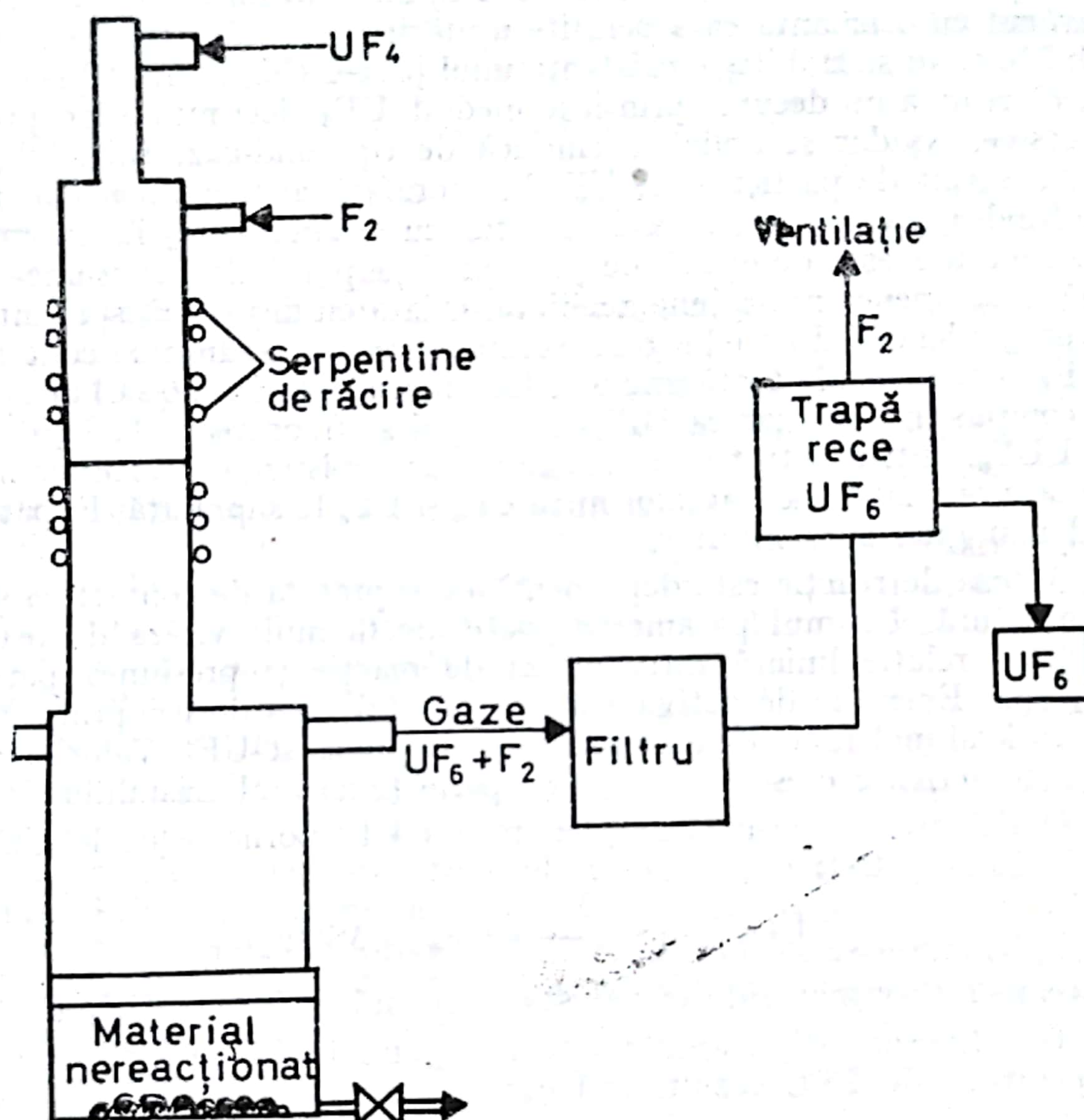


Fig. 5.27. Instalația de obținere a UF_6.

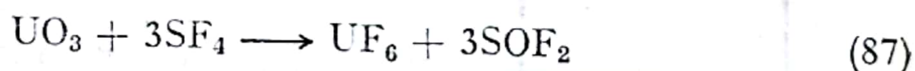
între particula solidă și gazul de fluorurare și uneori prin sinterizarea pulberii solide ca urmare a reacției puternic exoterme cu formare de fluoruri intermediare. Astăzi se folosesc la scară industrială procedee continui de fluorurare prin care se ating randamentele de transformare a UF_4 la UF_6 de 99%. În fig. 5.27 se reprezintă schematic o astfel de instalație. Reactorul cilindric construit din monel este alimentat pe la

partea superioară cu UF_4 pulbere fin dispersată. Tot aici se introduce F_2 în exces de 20%. Materialul nereacționat se adună la bază unde este evacuat, măcinat fin și recirculat. Reacția are loc la partea superioară care este prevăzută cu manta de răcire pentru menținerea temperaturii optime de reacție. Gazele sînt evacuate tangențial pe la partea inferioară ($UF_6 + F_2 + N_2 + HF$), sînt dirijate printr-un filtru pentru a reține particulele fine antrenate după care trec printr-o trapă de captare răcită.

Cinetica reacției $UF_4 + F_2$ a fost studiată de Labaton și Johnson la temperaturi cuprinse între 265—384°C, folosind un dispozitiv sensibil prevăzut cu o balanță care permite urmărirea greutății probei în timp. Sub 220°C nu se stabilește existența unui proces chimic. Astfel s-a elucidat că reacția nu decurge prin intermediul UF_5 deci nu au loc procese succesive. Așadar se aplică o cinetică de tip solid-gaz. Inițial F_2 gaz este adsorbit de particula de UF_4 la suprafață apoi migrează în rețea rezultînd un compus nestoechiometric cu exces de F_2 la suprafață. Hexafluorura este desorbită de pe suprafața particulei. Presiunea parțială de asemenea nu trebuie neglijată. Odată cu difuzia F_2 spre interiorul particulei de UF_4 are loc o micșorare a acesteia iar în final concentrația F_2 este aceeași în toată granula. La sfîrșitul reacției (300°C) ar apărea un compus intermediar ca U_4F_{17} care apoi se fluorurează la U_2F_9 și în final UF_6. Într-un strat mai gros se explică existența fluorurilor intermediare ca rezultat a reacțiilor între UF_4 și UF_6 la suprafață, F_2 pătrunzînd mai greu spre interior.

Viteza de reacție este dependentă de suprafața de contact ca și de temperatură. Ultimul parametru poate afecta mult viteza de reacție. Există o relație liniară între viteza de reacție și presiunea parțială a F_2 gaz. Energiile de activare ale procesului au valori cuprinse între 15—20 kcal/mol funcție de modul cum s-a preparat UF_4. Valorile energiilor de activare cresc cu gradul de perfecționare al cristalului.

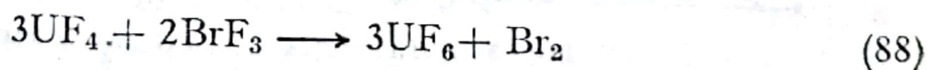
O altă reacție posibilă de preparare a UF_6 pornește de la UO_3 cu SF_4 la 300°C astfel:



$$UO_3 + 3SF_4 \longrightarrow UF_6 + 3SOF_2 \quad (87)$$

La temperaturi mai ridicate există pericolul reducerii UF_6 de SF_4.

Tetrafluorura de uraniu poate reacționa rapid cu BrF_3 chiar la temperatura de 25°C rezultînd UF_6:

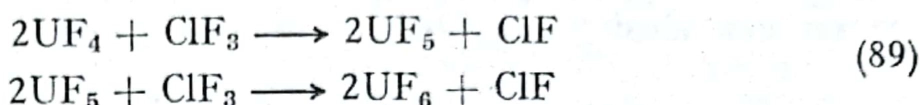


$$3UF_4 + 2BrF_3 \longrightarrow 3UF_6 + Br_2 \quad (88)$$

Tetrafluorura se introduce în BrF_3 lichid iar Br_2 gaz rezultat poate fi ușor fluorurat și astfel recirculat. Hexafluorura obținută conține însă ceva Br_2 care se elimină destul de greu chiar prin distilare fracționată. O cristalizare a UF_6 elimină prezența Br_2.

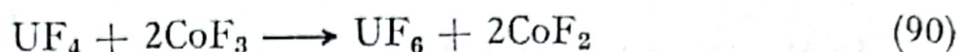
Un alt agent de fluorurare este ClF_3 care reacționează cu UF_4, energia de activare fiind mai mică decît în cazul F_2 reacția decurge

mult mai rapid și la temperaturi mai scăzute. Reacția ar avea loc printr-un compus intermediar UF_5 astfel:



$$2UF_4 + ClF_3 \longrightarrow 2UF_5 + ClF$$
$$2UF_5 + ClF_3 \longrightarrow 2UF_6 + ClF \qquad (89)$$

Tetrafluorura mai poate fi fluorurată de către CoF_3 la 250°C:



$$UF_4 + 2CoF_3 \longrightarrow UF_6 + 2CoF_2 \qquad (90)$$

Procedeul Fluorox este deosebit de atrăgător datorită faptului că procesul oxidării nu se face cu F_2 ci cu O_2 după reacția:



$$2UF_4 + O_2 \longrightarrow UF_6 + UO_2F_2 \qquad (91)$$

Energia de activare mare a procesului necesită temperaturi cuprinse între 400—800°C cu toate că termodinamic ar avea loc la 25°C. Din reacție rezultă cantități mari de UO_2F_2 care urmează a fi recirculate. Un dezavantaj al procesului constă în randamentul scăzut în UF_6 de ordinul a 20%. Pentru ca reacția să aibă loc în condiții optime sînt necesare temperaturi ridicate ca cele menționate iar oxidarea trebuie să aibă loc în pat fluidizat pentru a se evita sinterizarea UF_4 care de fapt se va dilua mult cu UO_2F_2. În condițiile de coroziune puternică la care se lucrează, reactorul este construit din inconel.

Fluorurarea uraniului metalic la UF_6 prezintă oarecare interes legat de valorificarea unor cantități de uraniu care apar în tehnologia nucleară. În general se preferă tratarea metalului cu BrF_3 și ClF_3 la temperaturi de pînă la 100°C.

O reacție interesantă care ar înlocui F_2 cu HF pornește de la UCl_5 cînd s-ar obține UF_5 care apoi s-ar fluorura la UF_6.

Hexafluorura de uraniu poate să conțină diverse impurități funcție de materia primă de la care s-a pornit. Dar chiar atunci cînd se pleacă de la o materie primă pură produsul obținut conține HF sau alte componente. Prin cristalizare se obține UF_6 pură. Alteori este necesară distilarea fracționată. În produsul de cap distilă un azeotrop UF_6—HF iar UF_6 trece spre bază. Dacă UF_4 a fost impură atunci fracțiunea de cap UF_6 este contaminată cu MoF_6 și VOF_3. Prin distilare produsele volatile se elimină iar UF_6 obținut conține doar $1—2 \cdot 10^{-4}$ mol/l impurități.

Hexafluorura de uraniu se poate capta în trei feluri. Într-un prim procedeu, prin răcire, se poate obține sub formă solidă. O altă posibilitate este condensarea sub formă lichidă iar ultima este absorbția într-un solvent inert de unde apoi se poate separa prin distilare. Produsul UF_6 se obține sub formă lichidă prin comprimarea și răcirea gazului. Punctul triplu este: 64,05°C la 1 134 mm Hg iar cel de fierbere 56,5°C. Absorbția UF_6 gaz se poate efectua în perfluorodimetilciclohexan utilizat ca solvent. Distilarea UF_6 se face cu recuperarea solventului.

În stare solidă UF_6 are simetrie ortorombică. Temperatura și presiunea critică sînt: 230,2°C la 45,5 atm. La 25°C UF_6 s-ar comporta ca un gaz ideal.

5.13.7. OBȚINEREA URANIULUI METALIC

Odată cu problema obținerii uraniului metalic au apărut o serie de dificultăți. Uraniul metalic este foarte reactiv, se oxidează ușor la aer dar totodată afinitatea lui este mare pentru carbon, azot și alte elemente. Pe de altă parte temperatura lui de topire este ridicată 1 133°C. Dacă se obține metalul sub această valoare se află sub formă de pulbere care este foarte reactivă. Deci este de dorit ca metalul să se obțină în stare topită. Procedeele studiate și aplicate în practică au ținut seama de acest lucru.

a) **Electroliza sărurilor topite**

Această metodă s-a aplicat în U.R.S.S. și S.U.A. dar odată cu stabilirea altor procedee mai rentabile importanța electrolizei a scăzut.

Încercări de obținere a uraniului metalic prin electroliza soluțiilor apoase s-au dovedit infructuoase din cauza potențialului său de descărcare. Probabil folosirea catodului de mercur ar putea da unele rezultate dar fără importanță practică. Pentru acest motiv electroliza s-a efectuat din săruri topite. Din varietatea studiată s-au impus amestecurile de UF_4 și a KUF_5 în prezența NaCl și $CaCl_2$. Celula de electroliză este construită din grafit care totodată este și anodul iar catodul este din molibden. Electroliza are loc la temperaturi inferioare celei de topire a uraniului astfel că buretele depus conține impurități. În continuare sînt necesare o serie de tratamente cu reactivi potriviți pentru a obține un uraniu destul de pur, apoi se face o topire sub vid pentru realizarea unei purificări mai avansate. Astăzi s-a renunțat la aplicarea acestui procedeu.

b) **Reducerea oxizilor de uraniu**

Reducerea oxizilor de uraniu UO_2, U_3O_8, UO_3 se poate face teoretic cu diverși reducători. Reacția de reducere cu carbonul este posibilă termodinamic numai la temperaturi foarte mari fiind totodată necesară îndepărtarea CO:



$$UO_2 + 2C \rightleftharpoons U + 2CO \qquad (92)$$

Uraniul este impurificat cu carbură.

Reducerea cu un metal este de asemenea posibilă (alcalin sau alcalinopămîntos) din punct de vedere termodinamic. Energiile libere

arată că reacția decurge mai ușor cu calciu iar pentru magneziu sînt necesare temperaturi mai ridicate. Dezavantajul major care apare sînt zgurile formate care pentru a fi aduse în stare topită implică temperaturi cuprinse între 2 500—2 900°C. În condițiile de lucru în care nu se ating aceste temperaturi uraniul se află sub formă de pulbere impurificată. În anumite condiții de lucru se pot obține totuși cantități de uraniu destul de pur (97%) dacă se pornește de la reducerea UO_2 cu calciu și lucrînd la 1 000°C.

c) Reducerea halogenurilor

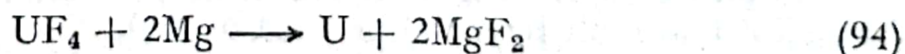
Reducerea halogenurilor cu hidrogen este termodinamic imposibilă dar energiile libere confirmă reacțiile cu calciu și magneziu. Obținerea uraniului din UCl_4, care se prepară ușor, prezintă anumite dificultăți legate în special de faptul că UCl_4 nu este stabilă în aer, absorbind puternic apa. În afară de această comportare, la temperatura de reducere UCl_4 este volatilă.

Reducerea fluorurilor respectiv a UF_4 este astăzi practic singura metodă aplicată la scară industrială. Agenții de reducere folosiți în acest scop sînt calciul și magneziul. Reacția care are loc este următoarea:



$$UF_4 + 2Ca \longrightarrow U + 2CaF_2 \qquad (93)$$

Tetrafluorura de uraniu este un compus stabil la aer astfel că manipularea ei nu necesită condiții speciale. Marele avantaj al procedeului de reducere cu calciu constă în efectul mare exoterm rezultat într-un timp foarte scurt astfel că datorită căldurii eliberate temperatura urcă suficient pentru a topi uraniul. Pe de altă parte zgura de CaF_2 se topește la o temperatură mult mai coborîtă decît oxidul astfel că și aceasta se obține în stare topită. Zgura topită fiind mai ușoară se separă foarte bine de uraniul obținut în stare foarte pură. Recipienții în care are loc reacția sînt construiți din oțeluri speciale și căptușiți cu CaF_2. După introducerea șarjei recipienții se închid și se introduce o atmosferă de argon. Șarja constă dintr-un amestec intim de UF_4 de granulație mai mare cu granule sau șpan de calciu metalic într-un exces de cca 10—15%. Reacția se amorsează electric sau cu magneziu, durează cîteva secunde după care șarja se răcește. După deschiderea recipientului uraniul metal se separă ușor de zgură. Calciul utilizat este de puritate nucleară și se obține pe cale aluminotermică pornind de la reacția clasică $CaO + Al$. Prezența umidității și a aerului în recipienți trebuie evitată. Randamentul de obținere al uraniului prin acest procedeu este de peste 99%. În Anglia și S.U.A. se preferă efectuarea reducerii UF_4 cu magneziu astfel:



$$UF_4 + 2Mg \longrightarrow U + 2MgF_2 \qquad (94)$$

Avantajul folosirii magneziului constă în prețul său mult mai scăzut cît și a accesibilității sale fiind produs în cantități mari. Apoi magne-

ziul este stabil la aer spre deosebire de calciu. Efectul termic al reacției (94) este însă mult mai mic și pentru menținerea produșilor de reacție în stare topită temperatura rezultată nu este suficientă fiind necesar un aport caloric din exterior. Șarja este și în acest caz bine omogenizată înainte de introducerea în cuptor a recipientului închis ermetic. Cuptorul asigură surplusul de calorii menționat. Reacția durează cîteva minute după care topitura metal-zgură se separă net. Biscuitul metalic se separă apoi de zgură. Zgurile rezultate conțin o mică cantitate de uraniu și deci vor trece la recuperare.

d) **Purificarea uraniului metalic**

Cu toate că uraniul obținut este de mare puritate ca și reactanții și căptușelile reactoarelor în care acesta se produce mai există cantități foarte mici de impurități inerente procesului. Pentru folosirea uraniului în scopuri nucleare este necesară efectuarea unui tratament potrivit de purificare în scopul reducerii la minim a acestor impurități. Îndepărtarea impurităților rămase se poate face prin topire sub vid. Lucrînd sub vid (1 mm Hg) la 1 500°C magneziul se îndepărtează total iar calciul în cea mai mare parte. Elementele nemetalice se elimină sub formă de zgură la suprafața topiturii de unde apoi sînt evacuate. După ce procesul topirii sub vid a durat o oră, metalul se toarnă în bare iar în final trece la atelierul de prelucrare mecanic. Dimensiunile diferă funcție de reactorul nuclear folosit. În final barele metalice nu pot fi introduse în reactorul nuclear ca atare deoarece uraniul este un metal reactiv și va reacționa cu componentele mediului (moderator, fluid de răcire). Pe de altă parte produsele de fisiune care rezultă în bara de uraniu pot contamina radioactiv mediul cu care se află în contact direct. Pentru a se evita toate aceste neajunsuri și a-i da barei de uraniu o rezistență mărită ea se introduce într-o teacă protectoare rezistentă mecanic și la coroziune. Tecile metalice protectoare au diverse forme pentru a asigura un transfer de căldură optim. Materialele folosite trebuie ca în afară de rezistența mecanică și chimică să aibă secțiuni eficace (pentru neutronii lenți) mici. Astfel s-au folosit teci și alte forme protectoare construite din: aluminiu, magneziu, aliaje pe bază de Al-Mg, magnox, zirconiu, aliaje pe bază de zirconiu, zircalloy etc.

5.13.8. COMBUSTIBIL NUCLEAR PE BAZĂ DE UO_2

În afară de uraniul metalic folosit drept combustibil nuclear, astăzi cîștigă tot mai mult teren cel pe bază de UO_2. Spre deosebire de uraniul metalic care prezintă modificări structurale funcție de temperatură, fapt ce-i limitează utilizarea, UO_2 nu posedă anizotropie funcție de acest factor și deci rezistă mult mai bine la temperaturi mari. Posibilitatea

folosirii UO_2 la temperaturi mai ridicate va duce desigur printre alte avantaje și la un randament termic mai bun. Punctul de topire al UO_2 este mai ridicat iar tensiunea de vapori foarte mică. Acesta rezistă bine la coroziune în absența aerului chiar la temperaturi mari și este mai eficace în a reține produsele de fisiune care se integrează în rețea fără a duce la variații de volum. Dar UO_2 în forma sinterizată nu rezistă bine la șocuri termice repetate și are un coeficient de transmisie al căldurii (conductibilitate) mic, deci sub formă de combustibil nuclear transferul de căldură nu atinge parametrii uraniului metalic, primul trebuie introdus sub formă de bare sau elemente subțiri. Un dezavantaj față de uraniul metalic este și densitatea sa mai mică —10,96. Așadar pentru obținerea UO_2 drept combustibil nuclear trebuie să se caute realizarea unui produs cît mai dens. Acest lucru se poate face prin sinterizare.

Fabricarea acestor elemente necesită o tehnologie specială similară cu cea întîlnită în industria ceramică. Alegerea materiei prime trebuie să țină seama de o serie de caracteristici care vor juca un rol hotărîtor în procesul fabricației. În general se pornește de la oxizi UO_3, U_3O_8 care la rîndul lor provin prin calcinare de la ADU, $UO_2(NO_3)_26H_2O$ sau UO_42H_2O, însă frecvent se preferă ADU. Modul de precipitare al ADU joacă un rol important. Pentru unele tipuri de reactori nucleari se preferă UO_3 obținut din $UO_2(NO_3)_2$ urmat de reducere cu hidrogen la temperaturi ridicate (800°C).

Obținerea unui UO_2 dens se face prin sinterizare, proces care este mult influențat de o serie de caracteristici ale materiei prime ca: densitate, mărimea granulei, suprafață specifică, defecte în rețea, compoziție etc.

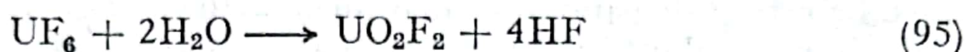
Activarea oxizilor de uraniu se face prin diverse procedee, unul din ele constă din oxidări și reduceri succesive la 500°C. Operațiile care au loc pot să difere de la o uzină la alta însă în principiu se trece prin următoarele faze. Oxidul cu liantul și un lubrifiant se omogenizează și se pune în formă, se face apoi o presare după care urmează faza de sinterizare și peletizare. Lianții folosiți sînt de natură organică ca: polietilenglicol, camfor, parafină etc. și joacă desigur un rol în sinterizare. Presarea se face în instalații adecvate aplicîndu-se o forță de ordinul tonelor sau chiar zeci de tone pe cm^2. Piesele lungi se formează prin extrudere. UO_2 se macină, se activează și i se adaugă lianți.

Sinterizarea se face la temperaturi de ordinul a 1 400—1 700°C.

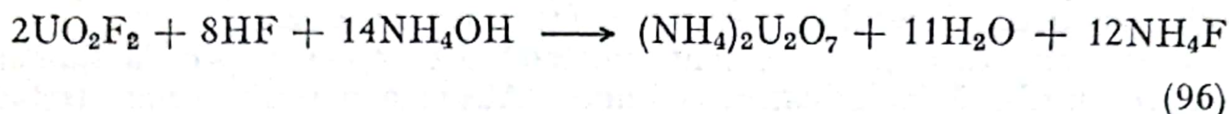
Pentru cantități mici se pot folosi oxizi parțial oxidați de felul $UO_{2,08}$—$UO_{2,4}$ și se lucrează în atmosferă de argon sau sub vid. Pe de altă parte temperatura de sinterizare depinde de atmosfera de lucru care la rîndul său acționează asupra densității. În alte metode accentul se pune nu pe gradul de oxidare ci pe suprafața specifică sau pe atmosfera de lucru care poate fi neutră (argon) sau reducătoare (hidrogen). În procesul sinterizării la scară industrială se preferă folosirea UO_2 stoechiometric. Într-o instalație industrială se pornește de la ADU care se

calcinează la UO_3 și apoi se reduce cu hidrogen la UO_2. Înainte de sinterizare se face un tratament termic între 400—800°C în atmosferă neutră sau reducătoare pentru a elimina liantul. Sinterizarea se poate efectua la temperaturi mai coborîte cînd trebuie acordată o deosebită atenție diverșilor parametri sau temperaturi mai mari cînd condițiile nu sînt atît de stringente. În final se obțin pelete.

În cazul cînd materia primă este UF_6 folosit la obținerea UO_2 îmbogățit în ^{235}U se pornește de la o hidroliză în soluție amoniacală. După procedeul Mallinckrodt procesul are loc astfel:



$$UF_6 + 2H_2O \longrightarrow UO_2F_2 + 4HF \quad (95)$$



$$2UO_2F_2 + 8HF + 14NH_4OH \longrightarrow (NH_4)_2U_2O_7 + 11H_2O + 12NH_4F \quad (96)$$

Diuranatul prin pirohidroliză și reducere este trecut (500°C) la UO_2. La Oak Ridge (S.U.A.) UF_6 este trecut în UO_2 potrivit scopurilor nucleare. Hidroliza UF_6 are loc cu apă cînd rezultă UO_2F_2 la o concentrare de 70—90 g/l. Se adaugă o soluție amoniacală cînd precipită ADU. Acesta se filtrează, se spală iar turta se usucă la 150°C apoi se calcinează în mediu de azot și abur la 500°C (cuptor rotativ) cînd se obține U_3O_8. În continuare are loc reducerea (cuptor rotativ) cu $H_2 + N_2$ la 650°C, rezultînd UO_2 pulbere.

În procedeul cu carbonat se pornește de la hidroliza UF_6 cu apă apoi se face neutralizarea cu NH_3 gaz la *p*H 7 pentru a precipita ADU. Precipitatul se tratează în continuare cu $(NH_4)_2CO_3$ cînd are loc o solubilizare cu formarea UTA. La concentrații de lucru potrivite acest complex precipită. Complexul este descompus la 600°C în mediu de azot cu vapori de apă în U_3O_8 iar acesta este redus cu hidrogen la 550°C cînd rezultă UO_2.

În o altă metodă de conversie se pornește de la tratarea UF_6 cu vapori de apă și hidrogen în pat fluidizat cînd rezultă UO_2. De fapt există două variante funcție de condițiile de lucru. Fie că UF_6 cu H_2O trece în UO_2F_2 și apoi în U_3O_8 iar acesta este redus de H_2 la UO_2 fie că în primul rînd UF_6 este redusă de H_2 la UF_4 care apoi prin pirohidroliză trece (cu H_2O) în UO_2. În ambele cazuri rezultă UO_2 și HF.

Particulele sinterizate, cum s-a mai arătat, sînt folosite apoi la procesul de densificare prin vibrație. UO_2 astfel obținut se folosește sub formă de combustibil nuclear. În acest scop se introduce în plăci protectoare de zircalloy, în teci de zircalloy, oțel inoxidabil etc. Pentru reactori de putere se pot folosi plăci de zircalloy conținînd 4—5 mm combustibil nuclear. Un combustibil compactat prin vibrație (vi-pac) prezintă o serie de proprietăți care-l fac să reziste foarte bine în reactor. UO_2 preparat astfel se mai poate folosi în amestec cu PuO_2 în așa-numitul combustibil de amestec.

UO_2 natural sau cel îmbogățit se utilizează în reactori nucleari de diverse tipuri unde este supus la o serie de factori care-i pot altera calitățile datorită iradierii puternice, a produselor de fisiune rezultate, tensiunii ca urmare a coroziunii, modificări în structura materialului protector, coroziunea zircalloyului de către apă etc. Diferența între comportarea UO_2 în reactori cu apă obișnuită LWR și apă grea HWR nu este prea mare doar trebuie să se țină seama că în ultimul caz uraniul se află în stare naturală și deci gradul de ardere diferă. Produsele de fisiune exercită o presiune interioară asupra mantalei protectoare iar creșterea gradului de ardere ca și de temperatură duc la o mărire a coroziunii. Prezența umidității în UO_2 este de asemenea dăunătoare. Fluxurile puternice de neutroni au ca rezultat schimbări în structura elementului combustibil. Toți acești factori concură în a duce la o degradare a calității combustibilului cu eventualele accidente legate de distrugerea acestuia și a tecii protectoare. Reactorii de tip CANDU-PHWR (Canada deuterium uranium) folosesc apa grea ca moderator și fluid de răcire. Combustibilul se bazează pe UO_2 la abundența naturală, protejat în zircalloy. Defectele constatate la elementele combustibile folosite un timp îndelungat la centralele existente sînt deosebit de rare ca urmare a tehnologiei avansate realizate în acest domeniu.

5.14. ÎMBOGĂȚIREA URANIULUI

În reactorii nucleari cu neutroni termici practic fisionează doar ^{235}U. Uraniul la abundența naturală se poate folosi combustibil nuclear doar în reactorii cu apă grea sau eventual grafit ca moderatori. În alte tipuri de reactori moderați cu apă obișnuită numai uraniul îmbogățit în ^{235}U satisface cerințelor de funcționare. În reactorii cu neutroni rapizi se cere uraniu îmbogățit în ^{235}U la un grad și mai avansat. Aici fisionează și ^{238}U dar este totuși necesară, pentru considerente ce se vor discuta mai tîrziu, o îmbogățire. Astăzi predomină reactori de tip PWR și BWR (apă sub presiune sau în fierbere) care necesită în general uraniu îmbogățit. Pe de altă parte o îmbogățire și mai avansată este cerută de producătorii de arme nucleare. Pentru aceste motive și ținînd seama de necesarul mereu crescînd de uraniu îmbogățit, se caută extinderea uzinelor de îmbogățire (difuzie S.U.A.) sau aplicarea unor noi procedee bazate fie pe difuzie (U.R.S.S., Franța, Anglia) fie pe centrifugare (R.F.G.-Olanda-Anglia), duze (Africa de Sud), schimb chimic (Franța).

Se știe că aproape toate elementele sînt formate din un amestec de izotopi și că uneori în comportarea acestora apar diferențe practic neobservabile. Se introduce așadar noțiunea de efect izotopic care delimitează diferențe fizice și chimice ale izotopilor sau compușilor acestora. Efectele izotopice sînt clasificate în efecte izotopice fizice și chimice. Acestea din urmă pot fi cinetice sau termodinamice (de echilibru chimic).

5.14.1. EFECTE IZOTOPICE FIZICE

Explicația diferențelor în comportarea izotopilor aceluiași element poate să provină din diferențele de masă, de spin sau alte proprietăți. Diferențele din spectrele de vibrație ale moleculelor izotopice provin din diferențele de masă existente.

Atomii unei molecule biatomice de mase punctiforme M_1 și M_2 unite printr-o legătură chimică se comportă ca un arc cu o constantă de elasticitate k. Introducînd masa redusă $\mu = M_1 M_2 / M_1 + M_2$ și notînd distanța între ele cu r iar la echilibru r_e atunci forța provenind de la distorsiunea $k(r - r_e)$ este egală cu masa înmulțită cu accelerația conform relației de mai jos:

$$k(r - r_e) = -\mu \ddot{r} \qquad (97)$$

Soluția mișcării armonice simple este:

$$r - r_e = A \cdot \cos 2\pi\nu t \qquad (98)$$

iar frecvența ν este:

$$2\pi\nu = (k/\mu)^{1/2} \qquad (99)$$

O constantă mare de forță determină un ν mare iar masele mari un ν scăzut. Soluția mecanicii cuantice este similară cu (98) cu excepția faptului că A poate lua numai valori discrete. Energia de vibrație se scrie:

$$\varepsilon = (v + 1/2)\, h\nu \qquad (100)$$

unde v este un număr cuantic care poate avea valorile 0, 1, 2, ... Nivelul cel mai coborît corespunde lui $\varepsilon_0 = h\nu/2$ care este energia punctului de zero și astfel se poate face afirmația că nu există molecule fără energie de vibrație. Din relația (99) se deduce că $\nu/\nu' = (\mu'/\mu)^2$. O serie de efecte izotopice rezultă din diferența energiei de vibrație pentru starea cuantică $v = 0$ și atunci se scrie:

$$\varepsilon_0/\varepsilon_0' = (\mu'/\mu)^{1/2} \qquad (101)$$

Odată cu creșterea maselor scade diferența între moleculele izotopice.

În spectrele de rotație apare un alt efect dar acesta este mai redus. După mecanica cuantică energia unei molecule liniare simple cu moment de inerție I este dată de:

$$\varepsilon_r = J(J + 1)\,\hbar/2I \qquad (102)$$

unde J este numărul cuantic de rotație 0, 1, 2, ... Desigur, pentru faza lichidă, relația nu este valabilă deoarece ciocnirile moleculelor sînt frecvente. Pentru două molecule apare o relație similară cu (101):

$$\varepsilon_r/\varepsilon_r' = (\mu'/\mu)^{1/2} \qquad (103)$$

Efecte izotopice mai importante apar în cazul hidrogenului.

5.14.2. EFECTE IZOTOPICE ÎN ECHILIBRUL CHIMIC

Numărul de molecule pe nivelul i energetic după legea Maxwell-Boltzmann va fi dat de relația:

$$n_i = n_0 \, e^{-\varepsilon_i/kT} \tag{104}$$

unde ε_i este excesul de energie față de energia zero. Unele stări au energii foarte apropiate și sînt considerate la un loc atribuindu-li-se o pondere statistică g_i egală cu numărul tuturor stărilor individuale. Această mărime conține numărul de nivele secundare în care se descompune ε_i (degenerare) o probabilitate a stării de energie ε_i. Într-un mol $\varkappa$ numărul lui Avogadro vor exista pe toate nivelele:

$$\varkappa = g_0 n_0 + g_1 n_0 \, e^{-\varepsilon_1/kT} + g_2 n_0 \, e^{-\varepsilon_2/kT} + \ldots \text{ molecule iar}$$

$$f = \Sigma g_i \, e^{-\varepsilon_i/kT} \tag{105}$$

f caracterizează repartiția moleculelor pe diferite nivele de energie și este definită ca suma stărilor sau funcția de repartiție. Metodele spectroscopice permit determinarea nivelelor de energie și a lui g_i. Funcția totală de repartiție f exprimă repartiția moleculelor în diferite nivele de energie, fiind o funcție totală va conține funcțiile care intervin în energia moleculei (translație, vibrație, rotație, electronică, spin nuclear). În cadrul constantei de echilibru termodinamic ultimele două funcții se neglijează. Pentru două molecule care conțin izotopi diferiți ai aceluiași element are loc o reacție de schimb izotopic:



$$AX + BX^* = AX^* + BX \tag{106}$$

Dacă potențialele chimice ale moleculelor izotopice ar fi egale, $K = 1$ dar datorită efectului izotopic $K \neq 1$. Din termodinamică se știe că variația energiei libere $\Delta G° = - RT \ln K$ și atunci:

$$- RT \ln K = - RT \ln(f_{AX^*} f_{BX} / f_{AX} f_{BX^*}). \tag{107}$$

Astfel raportul f_{AX^*}/f_{AX} și f_{BX^*}/f_{BX} determină într-o reacție chimică efectul separării izotopice. În vederea realizării unui factor de separare mare unul din cele două raporturi trebuie să fie mic iar celălalt să aibă o valoare mare. În vederea stabilirii valorilor celor două raporturi se introduc funcțiile f_t, f_v și f_r:

$f_t = (2\pi MkT)^{3/2} V_M / h^3$ — energia de translație

$f_r = 8\pi^2 IkT / h^2$ — molecule biatomice, energia de rotație

$f_r = 8\pi^2 (8\pi^3 ABC)^{1/2} (kT)^{3/2} / h^3$ — molecula poliatomică

$f_v = \Pi(1 - e^{-h\nu_r/kT})^{-1} (e^{-h\nu_r/2kT})$ — energia de vibrație

Produsul Π se ia pentru $3n - 6$ grade de libertate a moleculei, V_M este volumul molar, k constanta Boltzman, h constanta lui Planck, ν_r frecvența de vibrație r, I momentul de inerție pentru molecule biatomice, ABC cele trei momente de inerție pentru molecula poliatomică. În relația lui f_v al doilea termen ține seama de energia de vibrație la $T = 0$. Pentru specii izotopice interacțiunile interatomice și intermoleculare sînt practic identice și deci se presupune că forma curbelor energiilor potențiale Morse sînt similare. Funcția $e^{-h\nu/2kT}$ ajustează minimul curbei. Pentru moleculele cu n atomi de vibrații $3n - \sigma$ (σ număr de simetrie) introducînd u în locul $h\nu/kT$ se obține:

$$\frac{f_{AX^*}}{f_{AX}} = \frac{\sigma}{\sigma^*}\left(\frac{M}{M^*}\right)^{3/2}\left(\frac{ABC}{A^*B^*C^*}\right)^{1/2}\Pi\left[\frac{(1 - e^{-u^*})\, e^{-u/2}}{(1 - e^{-u})\, e^{-u^*/2}}\right] \tag{108}$$

Frecvențele de vibrație ale izotopilor ușori pot fi determinate spectroscopic (molecule) iar restul valorilor din ecuație se deduc ușor. Pentru molecule izotopice distanța dintre atomi este similară astfel că raportul lor care apare în raportul momentelor de inerție este unu. Regula Teller-Redlich permite efectuarea unor simplificări astfel că:

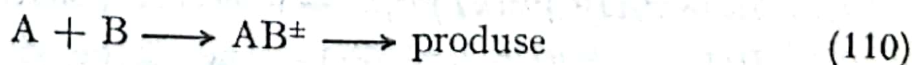
$$\frac{f_{AX^*}}{f_{AX}} = \frac{\sigma}{\sigma^*}\Pi\left[\frac{u}{u^*}\;\frac{e^{-u/2}}{1 - e^{-u}}\cdot\frac{1 - e^{-u^*}}{e^{-u^*/2}}\right] \tag{109}$$

Dacă nu există valori experimentale atunci ν se poate calcula cu relația (99).

Constanta de echilibru K pentru o reacție de schimb depinde de funcția de repartiție a fiecărei componente care intră și iese din reacție (după legea acțiunii maselor). K mai depinde de numărul de simetrie σ și de u, adică de energia de zero. Dacă T crește $u \to 0$, iar paranteza devine unu. Constanta K va fi dată de σ/σ^*. Dar K din ecuația (106) este $K = \alpha$ adică egală cu factorul de separare. K se referă la o singură treaptă de separare. Dacă în reacție intervin molecule cu doi sau mai mulți atomi care participă la schimb $K \neq \alpha$. Se poate ușor stabili că dacă într-o moleculă un atom participă la schimb iar în cealaltă x astfel de atomi atunci $\alpha = K^{1/x}$. Din funcțiile de repartiție se poate alege reacția de schimb cea mai favorabilă pentru care α este maxim.

5.14.3. EFECTE IZOTOPICE CINETICE

Vitezele de reacție ale moleculelor izotopice pot să difere ca urmare a diferențelor care apar în energia de activare. Efectele izotopice sînt interpretate prin teoria stării de tranziție.



$$A + B \longrightarrow AB^{\pm} \longrightarrow \text{produse} \tag{110}$$

A și B sînt reactanții izotopici iar $AB^{\pm}$ complexul activat. În alternativa că A și B sînt monoatomici iar reacția are loc în faza gazoasă se poate scrie un $K^{\pm}$ pentru reacția (110):

$$K^{\pm} = [AB^{\pm}]/[A][B] = f_{AB}{}^{\pm}/f_A f_B \qquad (111)$$

Pentru A și B monoatomice f_r și f_v sînt egale cu unitatea însă f_t are valoarea dată de:

$$f_t = (2\pi mkT)^{3/2}/h^3 \qquad (112)$$

Pentru complexul activat funcția amintită este dată de:

$$(f_{AB^{\pm}})_t = [2\pi(m_A + m_B)\,kT]^{3/2}/h^3 \qquad (113)$$

iar funcția de repartiție pentru rotația complexului activat:

$$(f_{AB^{\pm}})_r = 8\pi^2 IkT/h^2 \qquad (114)$$

În cazul lui $(f_{AB^{\pm}})_v$ există numai un grad de libertate, deci $k = 0$, participînd la reacție numai o singură vibrație, ν, funcția fiind $1/u$. Viteza de reacție v este dată de:

$$v = \nu[AB^{\pm}] = \frac{kT}{h}[A][B]\,f_{AB^{\pm}}/f_A f_B$$

iar k constanta de viteză este $v/[A][B]$ și înlocuind valorile de mai sus se obține:

$$k = \frac{d^2}{u}\left[\frac{8kT}{\pi}\,\frac{m_A + m_B}{m_A m_B}\right]^{1/2} \qquad (115)$$

d fiind distanța între atomii care intră în definiția lui I. Introducînd constantele de viteză pentru reactanți k^* și k:

$$\frac{k^*}{k} = \frac{d^2_{AB^*}}{d^2_{AB}}\left(\frac{\mu}{\mu^*}\right)^{1/2}\frac{u}{u^*} \qquad (116)$$

Valorile distanțelor care intervin fiind practic egale și $u^* = u + \Delta u$: relația ultimă se mai poate scrie:

$$\frac{k^*}{k} = \left(\frac{\mu}{\mu^*}\right)^{1/2}\frac{u}{u + \Delta u} \qquad (117)$$

Bigeleisen pornește de la cele discutate anterior și pe baza unui tratament matematic ajunge la următoarea relație pentru K:

$$K = \Pi\left[\frac{(e^{-u_{AX^*}/2})/(1 - e^{-u_{AX^*}})}{(e^{-u_{AX}/2})/(1 - e^{-u_{AX}})} \times \frac{(e^{-u_{BX}/2})/(1 - e^{-u_{BX}})}{(e^{-u_{BX^*}/2})/(1 - e^{-u_{BX^*}})}\right] \qquad (118)$$

în care masele izotopice m s-au eliminat (m şi m^*). Introducînd în ecuaţia (109) pe u^* şi ţinînd seama şi de masele atomice se obţine în final (Δu este mic faţă de u):

$$\ln (f_{AX^*}/f_{AX}) = \Sigma[1,5 \ln (m/m^*) + \{1/u - 1/2 - 1/(e^u - 1)\} \Delta u]. \quad (119)$$

unde Σ ţine seama de toate vibraţiile moleculei izotopice.

Pentru f_{BX^*}/f_{BX} se scrie o relaţie similară care introdusă în (107) duce la următoarea ecuaţie:

$$\Delta G^0 = - RT \ln K = RT[\Sigma G(u)_{AX} \Delta u_{AX} - \Sigma G(u)_{BX} \Delta u_{BX}] \quad (120)$$

unde $G(u) = [1/u - 1/2 - 1/(u - 1)]$

Energia liberă a reacţiei de schimb (106) provine din diferenţa energiilor libere ale speciilor izotopice. Deoarece $G(u)$ şi Δu sînt negative, $f_{AX^*}/f_{AX} > 1$, deci molecula care conţine izotopul mai greu este mai stabilă. La temperaturi coborîte $\ln (f_{AX^*}/f_{AX}) = 1/2 \Sigma \Delta u$ adică diferenţele în energia liberă a moleculelor izotopice în starea fundamentală este dată de diferenţa energiei punctului de zero.

Revenind la reacţia (110) studiind efectul izotopic cinetic la formarea produselor se ajunge la următoarea relaţie:

$$\frac{k^*}{k} = \frac{k_1^*}{k_1} \cdot \frac{[AB^{*\pm}]}{[AB^{\pm}]} = \frac{k_1^*}{k_1} \cdot \frac{K^*[A][B^*]}{K[A][B]} = \frac{k_1^*}{k_1} \frac{f_{AB^{*\pm}}}{f_{AB^{\pm}}} \frac{f_A f_B}{f_A f_{B^*}} \quad (121)$$

Presupunînd că viteza de descompunere unimoleculară a lui $AB^{\pm}$ şi $AB^{*\pm}$ este invers proporţională cu rădăcina patrată a maselor izotopice atunci se poate scrie relaţia:

$$(k^*/k) = (m/m^*)^{1/2} \cdot [1 + G(u)\Delta u - G(u^*) \Delta u^*] \quad (122)$$

în care $G(u)$ şi $G(u^*)$ sînt diferenţele energiilor libere pentru starea normală şi izotopică a reactanţilor şi starea de tranziţie. Spre deosebire de relaţia (117) unde apăreau masele reduse, aici se introduc masele izotopice. Relaţia (122) ca şi (117) are doi termeni. Primul termen este independent de temperatură şi este datorit efectului masei. Al doilea este efectul energiei de vibraţie şi este deci dependent de temperatură. Molecula mai uşoară reacţionează mai repede decît cea grea căci $\Delta u^* < < \Delta u$. Teoria mai arată că odată cu creşterea tăriei legăturii atomului izotopic în compusul respectiv creşte şi efectul izotopic. Odată cu creşterea temperaturii efectele izotopice cinetice tind să dispară deoarece factorul energiei libere tinde să se anuleze. Bigeleisen distinge două tipuri de efecte cinetice, inter şi intramoleculare. Dar destul de frecvent neconcordanţa între datele experimentale şi cele teoretice este pronunţată şi probabil este datorită interpretării stării de tranziţie. Efectul izotopic cinetic este mare în cazul H—D, fapt explicabil prin diferenţa mare de masă.

Din cele discutate se pot trage unele concluzii: valorile lui K diferă de cele corespunzătoare echipartiției izotopilor datorită diferențelor care există în funcțiile de repartiție (sau energii libere). Diferențele în frecvențele de vibrație internă ale speciilor izotopice explică aceste deosebiri. Efectul mai poate fi important asupra energiei libere dacă la substituția izotopică variația frecvenței $\Delta\nu$ este de așa natură că raportul $h\Delta\nu/kT$ nu este prea mic față de unitare. De asemenea cînd K diferă mult față de valoarea la echipartiție atunci și efectul maselor izotopice asupra energiilor libere este diferit în cele două specii. Pentru a obține un efect izotopic important este de dorit ca într-o specie legătura să fie cît mai slabă iar în cealaltă legăturile să fie cît mai multe și puternice. Astfel de specii dau un schimb lent și pentru a remedia această comportare se folosește un catalizator. Frecvențele de vibrație la substituția izotopică pentru elemente grele suferă variații mult mai mici decît la elemente ușoare și deci metodele chimice de separare în prima variantă sînt mai puțin eficiente.

5.14.4. FACTORUL DE SEPARARE

Eficacitatea procesului de separare a izotopilor se caracterizează prin factorul de îmbogățire R. Notînd cu N_0 fracția molară a unui izotop în etapa inițială, în procesul de îmbogățire va rezulta într-o fracțiune valoare N_1 iar în cealaltă N_2 și deci R_1 va fi:

$$R_1 = \frac{N_1/(1 - N_1)}{N_0/(1 - N_0)} \tag{123}$$

Aceasta se referă la prima fracțiune. Dacă $R_1 = 1$ nu are loc o separare iar dacă $R_1 = \infty$ separarea este completă. Dacă $R_1 > 1$ atunci în R_2 are loc o însărăcire corespunzătoare, și $R_2 < 1$. O relație asemănătoare apare și pentru R_2 (în loc de N_1 se introduce N_2). În metodele de separare la echilibru se introduce un alt termen care măsoară gradul de fracționare al celor doi izotopi denumit factor de separare:

$$\alpha = \frac{N_1/(1 - N_1)}{N_2/(1 - N_2)} = \frac{R_1}{R_2} \tag{124}$$

Dacă procesul de îmbogățire se repetă de n ori, legînd mai multe stadii de separare în serie, atunci îmbogățirea devine R^n.

Presupunînd că cei doi izotopi, avînd fracțiile molare N și $1 - N$, se găsesc într-un rezervor pe care apoi îl pot părăsi la vitezele molare τ_1 și τ_2, (124) devine:

$$\alpha = \frac{\tau_1}{N} : \frac{\tau_2}{1 - N}\,. \tag{125}$$

După ce a părăsit rezervorul unitate de separare apare o variaţie în fracţia molară (curgere staţionară) iar noile fracţii molare devin n şi $1 - n$. Atunci se poate scrie:

$$\frac{n}{1-n} = \frac{\tau_1}{\tau_2} = \alpha \frac{N}{1-N} \tag{126}$$

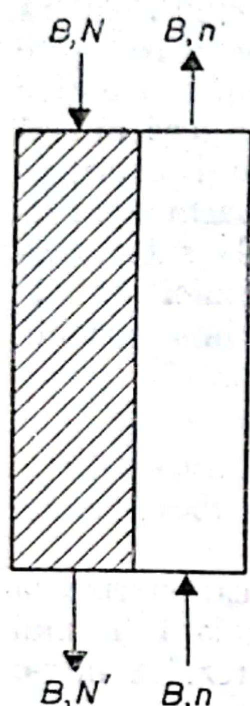


Fig. 5.28. Celulă de separare.

Notînd $\varepsilon = \alpha - 1$ se poate scrie: $n - N = \varepsilon n(1 - N)$ dar $\varepsilon \ll 1$ şi : $n - N \simeq \varepsilon N(1 - N) \simeq \varepsilon n\,(1 - n)$.

În fig. 5.28 este reprezentată o celulă de separare unde viteza de alimentare este B mol/s la fracţiile molare N şi n. Scriind un bilanţ ca mai jos:

$$N - n' = N' - n \tag{127}$$

Curgerea în unitatea de separare duce la schimbarea fracţiilor molare iar diferenţa din (127) duce la un transport net de izotop în direcţia curgerii convective. Acest transport este dat de relaţia:

$$\tau_B = B(n' - N)$$

Ţinînd seama de difuzie (gradient de concentraţie) are loc un transport în sens invers:

$$\tau_D = -(N - N')\,Dd/l$$

D este o constantă a aparatului care ţine seama de efectul de amestecare, d şi l lărgimea şi lungimea la interfaţă. Dacă $\bar{\tau}$ reprezintă transportul izotopului într-o coloană, la $\bar{\tau} = 0$ reflux total — nu se

scoate nimic (la echilibru) şi atunci $N - N' = \varepsilon N(1 - N)$ iar $l = h$, înălţimea talerului teoretic. La începutul intrării unităţii în funcţiune $N - N' = 0$. Concentraţia este aceeaşi de-a lungul unităţii iar cele două faze sînt în echilibru.

$$\bar{\tau} = \tau_0 = B\varepsilon N(1 - N)$$

unde τ_0 este cel mai mare transport de izotop. În ambele cazuri nu se produce un lucru de separare. În primul caz există gradient de concentraţie dar nu există transport $\tau = 0$, iar în ultimul nu există gradient de concentraţie.

Lucrul de separare E pentru o treaptă este dat de relaţia:

$$E \equiv \bar{\tau}(N - N')$$

În cele două variante limită discutate $E = 0$.

Puterea de separare este δU iar valoarea maximă δU_{max} este

$$\delta U_{max} = \frac{1}{4} B\varepsilon^2 \tag{128}$$

5.14.5. SEPARAREA IZOTOPILOR URANIULUI

În cele ce urmează se va face o descriere succintă asupra metodelor folosite la separarea izotopilor uraniului. Trebuie subliniat că în unul din cazuri, difuzia, s-a depăşit prin gigantism şi realizare tehnologică tot ce se înţelege pînă în prezent prin scară industrială.

Dacă în trecutul nu prea îndepărtat au existat unele metode care au permis separări izotopice în cadrul elementelor uşoare aplicarea unor procedee similare în cazul elementelor grele s-a lovit de dificultăţi greu de depăşit ca urmare a asemănării tot mai pronunţate dintre izotopii unui element greu. Dacă pentru izotopii hidrogenului se întîlnesc efecte izotopice pronunţate în cazul uraniului acestea sînt greu decelabile.

Principiile care realizează separarea izotopilor se bazează pe două tipuri de proprietăţi. Într-un caz este vorba de proprietăţi absolute iar în celălalt de diferenţe extrem de mici de natură statistică între o serie de proprietăţi. În cadrul metodelor statistice se întîlnesc procese reversibile şi ireversibile. Dintre metodele de separare absolută se amintesc: separarea magnetică, fotochimică, laser, plasmă, dezintegrare radioactivă, recul nuclear.

Dintre metodele statistice reversibile se menţionează: distilarea, distilarea cu schimb, schimbul izotopic, schimbul ionic, centrifugarea. Procedeele bazate pe procese ireversibile mai importante sînt: difuzia clasică, difuzia prin gaz, termodifuzia, electroliza, separarea prin duze. Trebuie subliniat că pînă în prezent procesele ireversibile deşi sînt mai

costisitoare ca realizare tehnică sînt totuşi mai eficiente, cu excepţia centrifugării care de fapt este mai eficace dar totodată este şi costisitoare.

a) **Separări absolute**

— Separatorul magnetic

O particulă de sarcină q care se mişcă cu viteza v în cîmpul magnetic B este supusă unei forţe F dată de relaţia:

$$F = qvB/c \text{ dine.}$$

B se exprimă în gauss, q în ues iar v în cm/s. În cîmp magnetic uniform particula parcurge o traiectorie circulară de rază r dată de: $r = mcv/qB$ unde r este exprimat în cm.

Aparatura este similară cu cea întîlnită la spectrometrele de masă. Materialul se depune pe un filament în vederea vaporizării apoi are loc o ionizare şi accelerare cu un potenţial de curent continuu de cîţiva kV. Ionii acceleraţi trec în continuare în cîmpul magnetic unde vor fi deviaţi. Ionii cu aceiaşi masă şi sarcină vor fi deflectaţi identic. Un separator de masă cu cîmp magnetic de 180° este întîlnit destul de frecvent la separarea izotopilor. Dacă potenţialul de accelerare este V atunci viteza ionilor este dată de relaţia:

$$v = (2Vq/m)^{1/2}$$

care împreună cu precedenta şi diferenţiind se obţine:

$$dr/r = dm/2m$$

Distanţa între două particole ds a căror rază diferă cu dr este 2dr şi $ds = r \cdot dm/m$. În final, după separare, ionii sînt captaţi în lăcaşuri special amenajate.

Procedeul a fost aplicat la Oak Ridge în 1944 folosind calutroane (cîmpuri magnetice puternice similare cu cele de la ciclotron) şi obţinînd într-o singură treaptă un uraniu îmbogăţit în ^{235}U de 10—15% iar în a doua 90—95%. Cantitatea de uraniu rezultată nu putea însă satisface nevoile militare în vederea obţinerii bombei atomice şi atunci s-au intensificat şi rezolvat problemele legate de îmbogăţire prin difuzie.

Separarea fotochimică şi separarea cu laser

Principiul separării fotochimice şi cu laser sînt asemănătoare. În primul caz se iradiază un compus cu o radiaţie de lungime de undă riguros definită pentru a excita numai un singur izotop din amestecul de izotopi ai aceluiaşi element. Atomul (izotopic) excitat care se găseşte în moleculă este apoi supus unei reacţii chimice şi astfel specia izotopică exci-

tată este separată de celelalte neexcitate. Radiația se poate produce de același element și pentru exemplificare se descrie un procedeu în care un amestec de vapori de apă și mercur este iradiat cu o lampă de mercur conținînd ^{202}Hg. Radiația emisă de acesta are exact lungimea de undă necesară excitării ^{202}Hg din amestecul iradiat. În condițiile de lucru vaporii de apă vor reacționa numai cu ^{202}Hg excitat rezultînd oxid de mercur. În acest mod numai ^{202}Hg este separat.

În cazul laserului se iradiază uraniul în stare de vapori (în alte cazuri UF_6) cu ajutorul unui laser acordat al cărui frecvență este caracterizată prin linia de absorbție a ^{235}U. Deoarece radiația laser are o bandă extrem de îngustă numai ^{235}U este excitat la o stare electronică superioară. În continuare atomii excitați sînt ionizați cu o altă sursă de radiație de frecvență stabilită. Pe această cale numai atomii ^{235}U sînt ionizați și deci pot fi separați cu un cîmp electric. Lucrînd deci în acest mod, diferențe extrem de mici între două molecule izotopice devin deosebit de mari, producînd schimbări importante în starea atomilor izotopici. Separarea cu radiații laser nu este atît de simplă căci apar o serie de dificultăți ca urmare al numărului mare de linii din structura hiperfină a ^{235}U iar pe de altă parte din eficacitatea redusă a laserului. În RFG s-a studiat excitarea UF_6 cu radiații laser iar ionizarea este efectuată printr-o reacție chimică. În vederea cunoașterii benzilor de absorbție pentru cele două specii izotopice (excitare selectivă) moleculare se folosește un spectrograf cu rețea. Prin măsurători se stabilește un domeniu al lungimii de undă în care un izotop absoarbe puternic iar celălalt nu este afectat. Așadar pornind de la aceste două exemple se poate trage concluzia că atomii și moleculele în stare de vapori absorb o radiație la frecvențe bine definite caracteristice fiecărei specii izotopice fapt ce duce la schimbarea stării sistemului. În vederea obținerii acestui fenomen se aplică diverse metode ca:

Fotoionizarea atomilor în care raza laser excită atomii unui izotop la primul nivel energetic, apoi variind lungimea de undă și iradiind succesiv atomii excitați aceștia trec pe nivele mai înalte pînă la ionizare. Urmează o separare în cîmp electromagnetic. În cazul moleculelor de UF_6 fenomenul este similar dar are loc o excitare treptată pînă la disociere.

Reacții fotochimice de care s-a mai vorbit. În acest model are loc o excitare la nivele de vibrație ridicate pentru moleculele izotopice alese, care apoi devin mai active chimic și dau reacții cu anumiți produși prezenți.

Deflecția fascicolelor atomice. În procesul iradierii cu un fascicol laser moleculele cîștigă un impuls în direcția radiației. Procesul poate avea loc selectiv pentru un izotop ales.

În SUA există instalații experimentale care folosind principiul fotoionizării cu laser (5915,4 Å) și ionizare UV au obținut ^{235}U iradiind vapori de uraniu.

Separarea izotopilor uraniului în plasmă

Metoda separării izotopilor uraniului prin acest procedeu constă în producerea plasmei ionizate într-o instalație adecvată urmată de extracția radială a ionilor și separarea totală a lor într-o singură treaptă folosind un separator tridimensional Smith.

Izotopii uraniului mai pot fi separați în plasma în rotație (*rotating plasma*). Principiul se bazează pe faptul că o forță Lorentz imprimă plasmei o rotație iar forța centrifugă ar putea fi folosită pentru efectuarea separării. Forța Lorentz (cîmp electric perpendicular pe un cîmp magnetic) menține plasma în rotație conform relației:

$$\vec{L} = \vec{J} \times \vec{B} \tag{129}$$

Procesul are loc într-un arc electric folosind electrozi radiali, curentul electric avînd componente axiale și radiale. Ultima componentă interacționează cu cîmpul magnetic omogen axial și astfel duce la o rotație rapidă a plasmei care atinge viteze mai mari decît cele obținute în ultracentrifugile mecanice. Factorul de separare α depinde de viteza de rotație iar puterea U maximă este dată de Cohen:

$$\frac{\mathrm{d}U}{l} = \frac{\varphi \pi D}{2} \left(\frac{\Delta m V^2}{2kT} \right)^2 \tag{130}$$

unde φ este densitatea gazului, D coeficientul de difuzie, Δm diferența maselor izotopice, k constanta lui Boltzman, l lungimea, V viteza de rotație.

Producerea izotopilor prin dezintegrare radioactivă

Izotopii radioactivi se dezintegrează în general prin emisie α sau β în descendenți care la rîndul lor pot fi și ei radioactivi. Astfel cantități suficiente de ^{198}Hg se produc prin dezintegrarea ^{198}Au obținut la activități mari în reactorul nuclear.

Obținerea izotopilor prin atomi de recul

Reculul suferit de nucleu în urma emisiei unei radiații nucleare sau a unui neutron permite de asemenea separarea unor izotopi în stare pură. Printr-un astfel de procedeu s-a separat iodul radioactiv rupt dintr-o moleculă organică ca urmare a capturii radiative a unui neutron. Chimia atomilor de recul formează astăzi un domeniu distinct și important al chimiei nucleare.

b) Metode statistice de separare

În cadrul acestor metode s-a amintit de procesele reversibile și ireversibile. În cele ce urmează se vor discuta principiile de importanță practică în separarea uraniului.

Procese reversibile

Centrifugarea

Metoda centrifugării prezintă un mare interes și are perspective imediate de aplicare la scară industrială. Există deja stații experimentale productive la scară de ordinul sutelor de mii de swu care într-un viitor apropiat vor avea o capacitate de milioane swu. Într-un recipient care conține molecule de gaz formate din doi izotopi ai aceluiași element există tendința ca moleculele grele să se așeze la partea inferioară deoarece forța gravitațională este proporțională cu masa. Ultracentrifugele pot realiza cîmpuri gravitaționale de sute de mii de g. Într-un astfel de cîmp izotopul greu se va concentra la periferia rotorului iar cel ușor în zona centrală. Apare așadar un gradient de concentrație. Datorită mișcării axului ia naștere un gradient longitudinal de concentrație. Presupunînd densitatea gazului ρ iar distanța de la ax r și ω viteza unghiulară atunci presiunea dp între r și $r + dr$ va fi dată de:

$$dp = \rho dr \cdot r\omega^2. \tag{131}$$

Din relația gazelor perfecte $p = (RT/M)\ \rho$, unde M este greutatea moleculară și înlocuind se obține:

$$dp/p = (M\omega^2/RT)\ r \cdot dr$$

integrînd:

$$p = p_0 \exp\,(M\omega^2 r^2/2RT) \tag{132}$$

Deoarece p este proporțional cu n numărul de molecule pe cm^3 se poate scrie imediat o relație în care p și p_0 se înlocuiesc cu n și n_0 și ținînd seama de moleculele ușoare (u) și grele (g) se stabilește următoarea relație:

$$(n_u/n_g) = (n_u/n_g)_0 \exp\left[(M_u - M_g)\ \omega^2 r^2/2RT\right]$$

unde $(n_u/n_g)_0$ se referă la distanța de la ax $r = 0$, iar factorul de separare α este dat de relația:

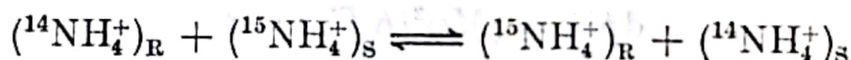
$$\alpha = \frac{(n_g/n_u)}{(n_g/n_u)_0} = \exp\left[\frac{(M_g - M_u)\ \omega^2 r^2}{2RT}\right] \tag{133}$$

Din relația de mai sus se remarcă faptul că spre deosebire de alte principii de separare α depinde de diferența maselor. Metoda difuziei apli-

cată la separarea izotopilor uraniului pentru UF_6 este caracterizată printr-un $\alpha = 1,0043$ în timp ce la centrifugare $\alpha = 1,16$ la 300°C. Pe de altă parte dependenţa de temperatură este accentuată iar la 20°C devine $\alpha = 9,68$. Problemele tehnologice care apar ca urmare a coroziunii de către UF_6 cît şi vitezelor periferice mari au fost depăşite astfel că în prezent se construiesc diverse tipuri de ultracentrifuge foarte eficace. Anglia, RFG şi Olanda au decis să adopte tehnologia centrifugării în vederea satisfacerii nevoilor de ^{235}U. Acţionarii URENCO-CENTEC folosesc experienţa engleză (UKAEA) ca şi cea a unor mari firme din RFG precum şi cunoştinţele actuale şi capitalurile unor firme olandeze ca Philips, Shell etc. Este vorba de a se construi o uzină de îmbogăţire în Anglia şi alta în Olanda. În 1982 actualele uzine de la Almelo şi Capenhurst vor produce 2 milioane swu.

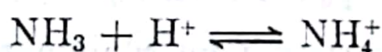
Schimbul chimic şi ionic

După Gregor, în procesul schimbului ionic atît ionii din soluţie cît şi cei din răşină se află în stări de solvatare identice iar diferenţa în comportare provine din reţeaua macroelectrolitului prin acţiunea presiunii osmotice. Apare deci o preferinţă pentru ionul solvatat de dimensiune mai mică. În cazul izotopilor aceste diferenţe sînt foarte mici iar $\varepsilon = \alpha - 1$, extrem de redus. În anumite cazuri apar însă efecte suplimentare care măresc mult factorul de separare. Dintre efectele menţionate, mai importante sînt cele care provin de la reacţiile de oxido-reducere, de complexare sau cele de tip acid-bază. În cazul $^{14}NH_4$ şi $^{15}NH_4$ afinitatea răşinii diferă foarte puţin de la un izotop la altul iar reacţia de schimb:



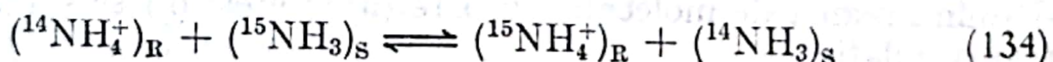
$$(^{14}NH_4^+)_R + (^{15}NH_4^+)_S \rightleftharpoons (^{15}NH_4^+)_R + (^{14}NH_4^+)_S$$

are un $K = \alpha < 1,002$. Suprapunînd însă reacţia acid-bază:



$$NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$$

reacţia globală devine:



$$(^{14}NH_4^+)_R + (^{15}NH_3)_S \rightleftharpoons (^{15}NH_4^+)_R + (^{14}NH_3)_S \qquad (134)$$

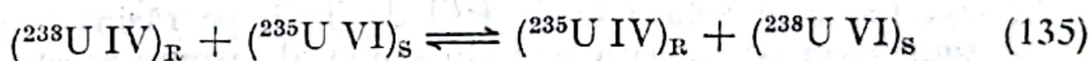
iar $K = 1,025$. R se referă la răşină şi S la soluţie.

Dar spre deosebire de elementele uşoare ca cel de mai sus, uraniul fiind un element greu este un caz aparte. Aşa cum era de aşteptat pentru izotopii uraniului, factorii de separare vor fi foarte mici ca urmare a diferenţelor relativ reduse ale maselor. Cu toate acestea datorită posibilităţii de reproducere a unui proces pe o coloană schimbătoare unde numărul de trepte de separare este foarte mare ca şi costul scăzut al instalaţiei, valorile mici ale factorilor de separare nu exclud îmbogăţirea în ^{235}U.

În 1947 Clewett și Shaap folosind metoda echilibrelor succesive pe Amberlit IR 100 și Dowex 50 stabilesc valori ale lui K între 1,0005 și 1,001. Spedding și Powell eluează o bandă de U VI pe Dowex 50 inițial în forma Cu cu soluție a sării de NH_4^+ și Mg a EDTA și obțin un $K = 1,0008$. Ciric aplicînd metoda deplasării de bandă a UO_2^{++} absorbit pe Dowex 50 folosind ca eluent citrat de NH_4^+ stabilește valori ale lui K de ordinul a 1,0002—1,0006. Ca și în cazul NH_4^+ deja discutat și aici reacțiile care au loc sînt nete (complexare) iar banda își va menține lungimea constantă pe tot parcursul. Pentru ca îmbogățirea să aibă loc este necesară existența unui platou în curba variației factorului de separare cu volumul efluentului. Lipsa platoului presupune starea staționară cînd nu mai are loc îmbogățire.

Studiile interesante ale lui Kakihana, introducînd un sistem de schimb de oxi-reducere U IV—U VI în soluție clorhidrică folosind o rășină cationică, constată o concentrare a ^{235}U în rășină. La acidități mari și rășină anionică ^{238}U se îmbogățește în rășină. În mediu clorhidric s-a mai stabilit de către Shimokawa și Nishio că rășina joacă un rol catalitic mărind viteza de schimb de cîteva ori. Factorul de separare stabilit în sistemul redox în mediu clorhidric este de 1,0012. Într-o serie de determinări experimentale bazate pe același sistem redox în mediu sulfuric se constată o comportare similară, viteza de schimb scade de la concentrații de 0,1 M în sus dar de la 1 M crește fapt confirmat de energia de activare iar $\alpha = 1,0013$. Gonda-Sato calculează $\alpha = 1,001$—1,0013 în sistemul U IV/U VI bazat pe deplasarea izotopică în IR folosind clorocomplecși ai U VI în TBP, TnOA și rășină anionică. Concluzia la care s-a ajuns este că valoarea lui α este practic aceeași pentru mediile amintite.

Pentru ca schimbul izotopic să aibă loc sînt necesare condiții ca: efectul izotopic să fie important, echilibrul să se efectueze rapid, adică schimbul să se facă cît mai repede. În reacția de mai jos viteza este determinată de schimbul chimic U IV/U VI și nu de difuzie:

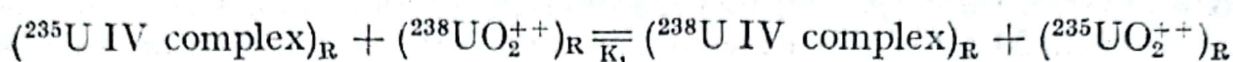


$$(^{238}\text{U IV})_R + (^{235}\text{U VI})_S \rightleftharpoons (^{235}\text{U IV})_R + (^{238}\text{U VI})_S \qquad (135)$$

Procesul ar decurge în două etape, funcție de cele două specii existente ale U IV în rășină. Una dintre specii ar schimba rapid iar cealaltă lent. Pornind de la valorile lui α de mai sus pentru un timp de înjumătățire de schimb de cîteva secunde timpul de echilibrare ar avea valori de sub un an.

Shimokawa și Kobayashi folosesc un sistem redox deosebit de interesant cu toate că obțin un K de numai 1,0006. Astfel pe o coloană cu rășină cationică Dowex 50 cu diverse grade de reticulare se introduce U IV. Așadar rășina se află sub forma U IV. Eluentul constă din o soluție de etanol, NaCl și $FeCl_3$. Clorura ferică oxidează treptat U IV la U VI care trece în soluție și este îndepărtat de pe coloană. Ionii

UO_2^{++} ies la concentrație constantă. Ionii Fe^{+++} sînt mai puternic absorbiți decît cei de U IV iar frontul de separare Fe^{+++} — U^{4+} este net și avansează treptat spre bază. $FeCl_2$ rezultat este și el îndepărtat cu UO_2^{++}. Primul proces de schimb are loc în rășină astfel:



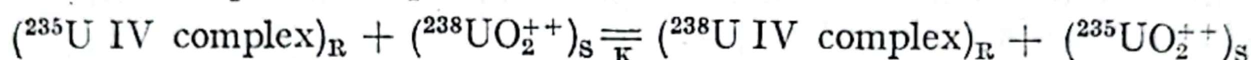
$$({}^{235}\text{U IV complex})_R + ({}^{238}UO_2^{++})_R \underset{K_1}{\rightleftharpoons} ({}^{238}\text{U IV complex})_R + ({}^{235}UO_2^{++})_R$$

Al doilea proces de schimb are loc între U VI — U VI între fazele RS



$$({}^{235}UO_2^{++})_R + ({}^{238}UO_2^{++})_S \underset{K_2}{\rightleftharpoons} ({}^{238}UO_2^{++})_R + ({}^{235}UO_2^{++})_S$$

În final procesul aparent de schimb este dat de:



$$({}^{235}\text{U IV complex})_R + ({}^{238}UO_2^{++})_S \underset{K}{\rightleftharpoons} ({}^{238}\text{U IV complex})_R + ({}^{235}UO_2^{++})_S$$

Constanta aparentă de echilibru K este $K = K_1K_2$ în care $K_2 \simeq 1$. În o astfel de coloană efectul izotopic este multiplicat și în final K se determină dintr-un bilanț de materiale. În cazul rășinii Dowex 50 X 8 la un strat de 200 cm se obține un factor total de separare 1,02 de unde rezultă un $K = 1{,}0006$. Rolul temperaturii este important. La temperaturi coborîte K este mare dar viteza de schimb este mică. Influența temperaturii este totuși mai accentuată asupra vitezei de reacție decît asupra lui K. Creșterea temperaturii va mări numărul talerelor teoretice deci va micșora înălțimea lui.

Într-un patent german se introduce o completare privind multiplicarea procesului pe coloană. Soluția UO_2^{++} efluent trece pe o altă coloană cu rășină cationică sub forma reducătoare conținînd acum Ti^{3+}.

Introducînd efluentul din prima coloană în care are loc oxidarea U IV la U VI de către Fe^{3+}, în coloana a doua, are loc procesul de reducere al U VI la U IV. Reacția este completă și rapidă iar limita de separare între U IV absorbit și Ti III rămas este netă. Treptat Ti III este oxidat iar U IV avansează pînă umple coloana. TiO^{2+} părăsește coloana. În continuare procesul se repetă reintroducînd $FeCl_3$ etc. Prin acest procedeu ingenios procesul se repetă. Coloanele reducătoare se prepară prin trecerea unei soluții acide HCl de $TiCl_3$ pe rășină.

Studii efectuate la IFA de Călușaru et al. asupra acestui sistem au adus o serie de date promițătoare privind rolul unor solvenți asupra constantelor de echilibru. Gradul de reticulare și tipul rășinii ca și alți parametri de lucru afectează de asemenea reacția de schimb. Astfel în condiții optime de lucru se realizează constante de echilibru $K = 1{,}0006 - 1{,}002$ și se stabilește existența a două mecanisme antagoniste; unul important rezultat din reacția de schimb între $(\text{U IV})_R$ și $(\text{U VI})_S$ și altul redus provenit din reducerea U VI cu Ti III. Concluziile obținute demonstrează posibilitatea aplicării acestui proces „chimic" la îmbogățire. Ca urmare a lucrărilor efectuate se stabilește un procedeu chimic continuu de îmbogățire cu reintroducerea în circuit a reactanților, a obținerii unui factor de separare de 1,02 într-un strat de rășină de 50 cm și respectiv a unui factor elementar de separare de 1,002.

Un calcul efectuat în SUA pornind de la un $\alpha = 1{,}0005$ cozi 0,25% ^{235}U pentru Dowex 50 X 8 la 1 tonă produs de 3,2% ^{235}U în condițiile datelor experimentale de atunci (1972) stabilește un cost de 46 000 dolari/swu an față de 140 dolari/swu an pentru difuzie (1970). Condițiile de lucru privesc viteze de eluție reduse pentru un timp de echilibrare de secole. Pe de altă parte sistemul descris U IV—Fe III, U VI—Ti III ar consuma de două ori mai multă energie decît difuzia (excluzînd pomparea). Investiția ar fi de asemenea mai mare în primul caz. În procedeele reversibile energia se consumă numai la capetele coloanelor (în sistem redox) și pompare. În cazul energiei folosită în reducerea electrolitică consumul este de asemenea ridicat 1000 kwo/swu. Oxidarea se preferă a se face cu aer. Înălțimea talerului teoretic ar crește în coloane mari. Dar lucrările mai recente au dus la factori de separare mai mari, viteze de schimb și înălțimea talerului teoretic îmbunătățite astfel că cele de mai sus pot suferi alterări apreciabile. Un avantaj în plus ar fi reducerea cu hidrogen în loc de reducerea electrolitică.

Rezultatele recente (1978) confirmă posibilitatea aplicării unui procedeu chimic de separare a izotopilor uraniului la scară industrială. Comisariatul de Energie Atomică al Franței anunță că a pus la punct un astfel de procedeu (1978) aplicabil la scară industrială.

În acest capitol s-a insistat asupra metodelor de schimb chimic asociate cu schimbul ionic. Același lucru se poate obține și prin extracția cu solvenți organici folosind într-un exemplu schimbători cationici lichizi în extractoare de felul celor deja întîlnite în sisteme redox sau medii de complexare. Lucrări experimentale de acest gen s-au efectuat extrăgînd UCl_4 soluție în 3% cupferon dizolvat în cloroform, schimbul realizîndu-se în trepte, 50% din uraniu fiind extras în fiecare treaptă. Un procedeu mai eficace folosește sistemul U IV/U VI. În cadrul fiecărei trepte se lasă pentru echilibrare la lumină un amestec de $UCl_4 + UO_2Cl_2$ (pH = 1,5). După 80 min procesul se oprește iar U IV se precipită ca oxalat.

Un alt proces de schimb este reprezentat de sistemul $UF_4 + UF_6$ în care reacția are loc la 100°C în prezență de catalizator. Procedeul s-a propus la efectuarea schimbului între UF_6 îmbogățit și UF_4 în care uraniul se află la abundența naturală.

Procese ireversibile

Difuzia

Separarea izotopilor prin difuzie este realizată prima dată de Graham iar Hertz aduce contribuții substanțiale introducînd separarea în trepte (cascadă) reușind fracționarea unor izotopi ai elementelor ușoare.

Într-un gaz format din molecule care conțin doi izotopi la echilibru termic energiile cinetice medii a celor două specii sînt egale și deci $m_1v_1^2 = m_2v_2^2$, prin urmare vitezele medii sînt invers proporționale cu rădăcina patrată a maselor:

$$v_1/v_2 = (m_2/m_1)^{1/2} \qquad (136)$$

Conform relației de mai sus în procesul difuziei speciile grele se vor deplasa mai încet. În urma difuziei speciile grele se vor concentra de o parte a peretelui prin care a avut loc procesul iar speciile ușoare de partea cealaltă. Pentru realizarea difuziei se folosesc pereți (bariere) poroși iar mărimea porilor trebuie să fie sub dimensiunea parcursului liber mijlociu iar componenta grea să nu se aglomereze la perete. Concentrația relativă a moleculelor joacă de asemenea un rol important. Este ușor de demonstrat experimental că o singură treaptă realizează o foarte mică modificare a compoziției izotopice. Pentru a se evita acest neajuns se folosește principiul cascadei cînd se va obține o îmbogățire apreciabilă. Într-o astfel de instalație aproximativ 1/2 din gazul care se introduce într-o treaptă va fi lăsat să difuzeze prin membrană (barieră) și apoi va fi pompat pentru a alimenta treapta vecină. În fig. 5.29 este reprezentată o astfel de cascadă. În figură se notează cu U și G componentele amestecului (ușoară și grea) iar cu P pompa de vehiculare a gazului. Zonele hașurate reprezintă barierele poroase prin care are loc procesul difuziei. Modul de funcționare apare schematic și este ușor de dedus. Factorul real de îmbogățire este însă mai mic decît cel ideal. Apare așadar noțiunea de randament al membranei care este definit prin raportul

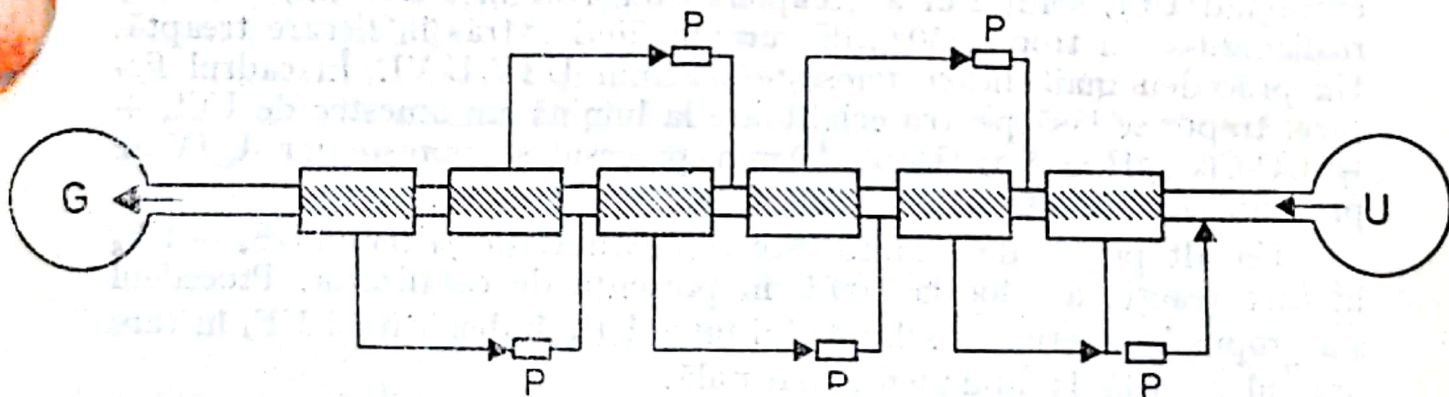


Fig. 5.29. Separarea izotopilor uraniului prin difuzie.

variațiilor de concentrație între membrana reală și ideală. ($Z = \Delta C/\Delta C_{\text{ideal}}$). Z este dependent de temperatură, presiune și natura gazului.

Difuzia gazoasă și-a găsit aplicare la scară industrială în vederea separării izotopilor uraniului. Astăzi aproape toată cantitatea de uraniu îmbogățit provine din aplicarea acestui procedeu.

Primele uzine folosind principiul difuziei s-au construit în SUA la Paducach, Portsmouth și Oak Ridge. Între 1944—1955 au lucrat

din plin pentru satisfacerea nevoilor militare. Perioada de vîrf a fost 1964 după care a urmat declinul, necesitățile militare fiind satisfăcute iar programele civile reduse. Începînd însă din 1975 programele nucleare s-au dezvoltat pretutindeni astfel că producția uzinelor de îmbogățire a atins 12 milioane swu. Capacitatea celor trei uzine menționate este de 17 milioane swu pentru o putere instalată de 6065 MW. În curînd uzinele respective nu vor mai putea face față nevoilor mondiale astfel că s-a prevăzut o mărire a capacității la peste 27 milioane swu. Mărirea capacității se va face prin aplicarea tehnologiilor noi fără a afecta consumul de energie. Astfel se vor introduce compresoare mai bune (3650 buc) iar barierele de difuzie vor fi mult mai eficace de cel puțin 20 ori comparativ cu cele vechi. Cele trei uzine pot fi alimentate cu uraniu natural ca UF_6 sau cu uraniu îmbogățit de la una din ele (Paducach) care produce o fracțiune de 18—20% ^{235}U. În uzina de la Portsmouth se produce UF_6 de 97,65% ^{235}U. Cozile sînt de 0,3%.

Europenii și-au pus de asemenea problema obținerii uraniului îmbogățit, ținînd seama că necesitățile mondiale vor crește mult iar SUA nu va putea satisface cerințele așa cum au făcut pînă acum. Actualmente și URSS exportă uraniu îmbogățit, avînd capacități mari de producție. Franța posedă uzina de la Pierrelatte iar Anglia o uzină mai veche la Capenhurst. Acestea însă nu pot acoperi nevoile europene astfel că în afară de instalațiile bazate pe centrifugare, s-a construit o uzină Eurodif situată la Tricastin (lîngă Pierrelatte) care ar avea o capacitate de 10,7 milioane swu. Proiectul Eurodif este estimat la peste 8 miliarde FF (1973) iar puterea instalată 3000 MW. Intrarea în funcțiune este prevăzută pentru 1981.

Difuzia prin gaz

O variantă a procesului de difuzie este difuzia prin gaz în care un amestec binar gazos difuzează printr-un al treilea gaz (vapori). Principiul de funcționare al unui astfel de procedeu apare în fig. 5.30. Amestecul gazos se introduce prin tubul central 1 apoi este deflectat și se scurge pe lîngă membrana 2 care separă spațiul gazului ce urmează a fi fracționat de celălalt spațiu, al gazului de antrenare, care se introduce prin 3. Gazul de antrenare străbate camera în sensul din figură. Gazul ce trebuie separat difuzează prin membrană iar componenta mai ușoară trecînd mai repede prin membrană va fi antrenată de gazul purtător în timp ce componenta grea se va îmbogăți în spațiul interior. O parte din gazul de antrenare trece prin membrană și va duce cu el componenta grea. Cele două fracțiuni trec la condensatoare unde gazul antrenor se va lichefia (vapori de apă). Prin această metoda s-au separat gaze respectiv izotopii lor (Ne, Ar, N_2, C etc.).

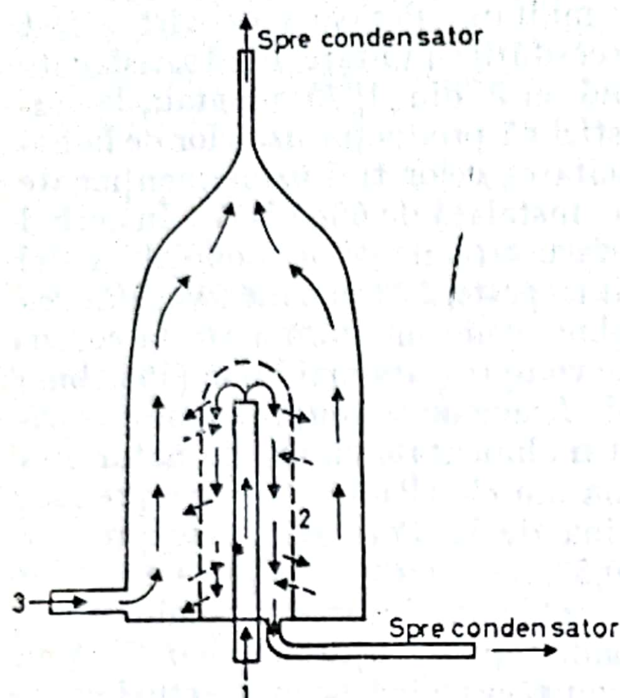


Fig. 5.30. Difuzia în gaz.

Termodifuzia

Principiul termodifuziei este cunoscut de mult timp; într-un amestec gazos la presiune uniformă, un gradient de temperatură produce o separare a componentelor în fracțiune grea și ușoară. Clusius și Dickel introduc coloana de termodifuzie care inițial a constat din două tuburi concentrice din care unul era încălzit iar celălalt răcit. Efectul simplu de difuzie termică care are loc constă din concentrarea componentei ușoare lîngă tubul cald și a celei grele lîngă cel rece. Ca urmare a distribuției densității în gradientul de temperatură, apare un curent ascendent lîngă tubul cald și unul descendent lîngă cel rece. Curentul ascendent se îmbogățește în componenta ușoară iar cel descendent în cea grea. Efectul cumulativ al convecției duce la un transport de masă spre capetele tubului. După un timp însă difuzia ordinară se opune procesului. Apare deci un echilibru între cele trei efecte: difuzia termică, difuzia de concentrație și convecția. Coeficienții care reprezintă cele trei efecte sînt: H, K_c, K_d. Transportul unei componente spre partea superioară dintr-un amestec binar este dat de relația:

$$q_1 = Hc(1-c) - (K_c + K_d)\frac{\partial c}{\partial z} \qquad (137)$$

q_1 se referă la transportul de masă și se măsoară în g/s, c este concentrația iar z coordonata verticală. Cele trei constante ale coloanei sînt expresii matematice care depind printre altele de densitatea gazului, r coordonata radială, T_1 și T_2 temperaturile pereților, $2\pi\Phi$ fluxul radial

de căldură pe unitatea de lungime, $G(T)$ soluția ecuației diferențiale de ordinul patru. În regim staționar nu are loc transfer de masă deci $q_1 = 0$ și o simplă integrare a ecuației date duce la relația fundamentală care introduce factorul de separare notat aici cu Q:

$$Hc(1 - c) = K\,\mathrm{d}c/\mathrm{d}z$$

$$Q = \frac{c/(1-c)_s}{c/(1-c)_i} \tag{138}$$

unde s și i se referă la partea superioară și inferioară a coloanei. Constantele coloanei se stabilesc prin diverse artificii iar la echilibru se obține:

$$\ln Q = HL/(K_c + K_d) \tag{139}$$

dar $\ln Q$ se mai poate scrie ca funcție de presiunea de lucru p:

$$\ln Q = ap^2/(b + p^4)$$

unde Q se determină experimental la diferite valori ale lui p, permițînd astfel determinarea grafică a lui a și b (constante). Aceste relații împreună cu altele permit calculul constantelor coloanei ca și a coeficienților de difuzie.

În afara tipului de coloană amintit se mai utilizează foarte frecvent coloana de termodifuzie cu fir cald (HW) redată în fig. 5.31.

Termodifuzia a fost aplicată cu succes la separarea izotopilor multor elemente iar în SUA s-a construit o astfel de uzină în 1945 lucrînd cu UF_6 la 65 atm însă lucrul de separare a fost de cca 200 ori mai mare decît cel realizat prin difuzie. Pentru acest motiv uzina a fost oprită.

Separare cu duze

Becker stabilește o nouă metodă care realizează separarea izotopilor bazată pe principiul jeturilor supersonice care a fost aplicată la scară industrială pentru îmbogățirea uraniului în ^{235}U. Schema din fig. 5.32 indică modul de funcționare a unei instalații de acest gen.

Amestecul gazos se scurge cu viteză mare prin duza J sub formă de jet. În față se află diafragma D care separă o fracțiune din gaz (centrală) și este evacuată cu pompa prin B. La periferie are loc separarea unei alte fracțiuni care apoi este evacuată prin C. Componenta ușoară se află în fracțiunea evacuată prin C și este îmbogățită față de amestecul introdus inițial. Factorul de separare este dat de relația:

$$\alpha = \frac{N_1/(1 - N_1)}{N_2/(1 - N_2)} \tag{140}$$

Procedeul are o eficacitate comparabilă cu aceea a difuziei.

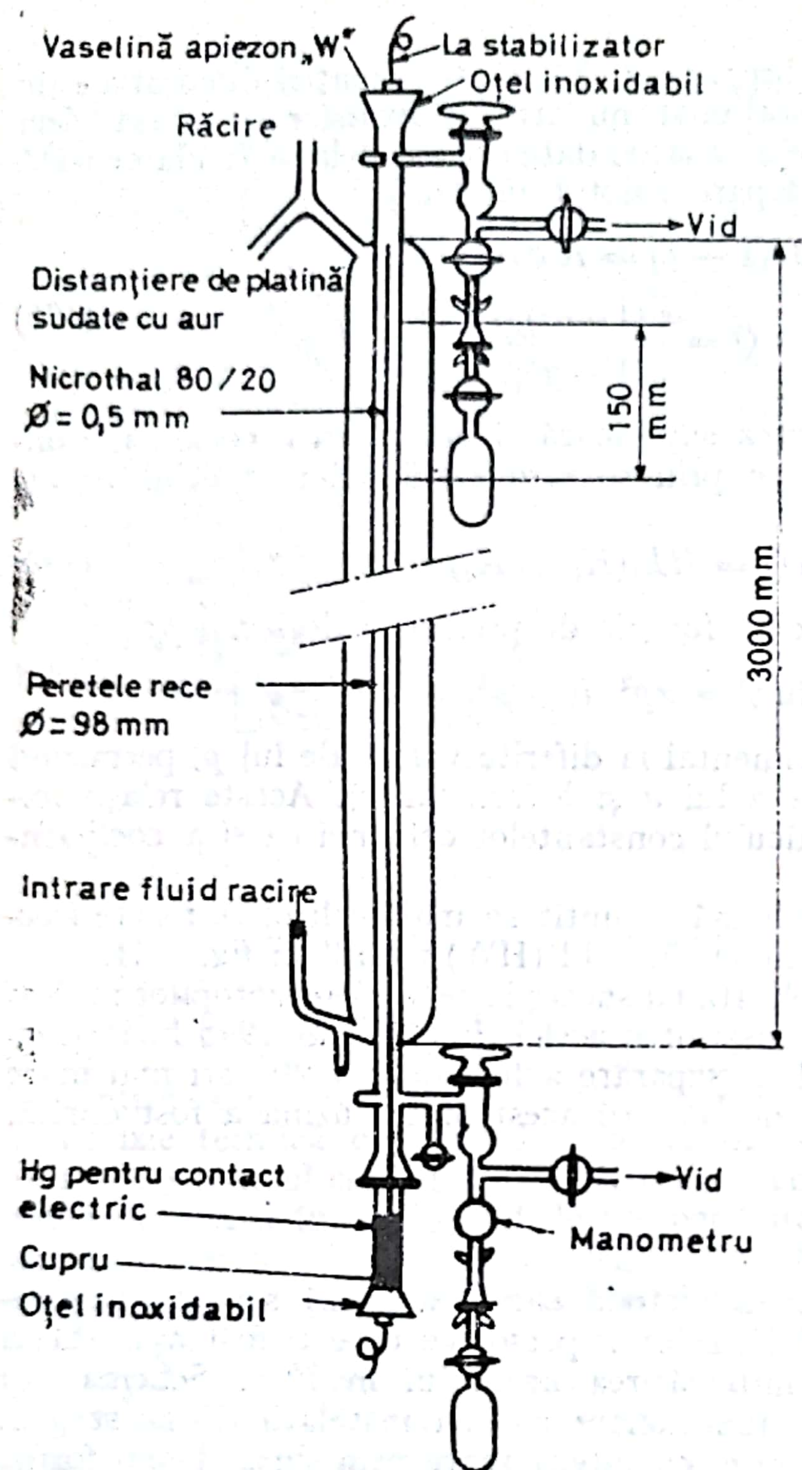


Fig. 5.31. Coloană de termodifuzie cu fir cald (HW).

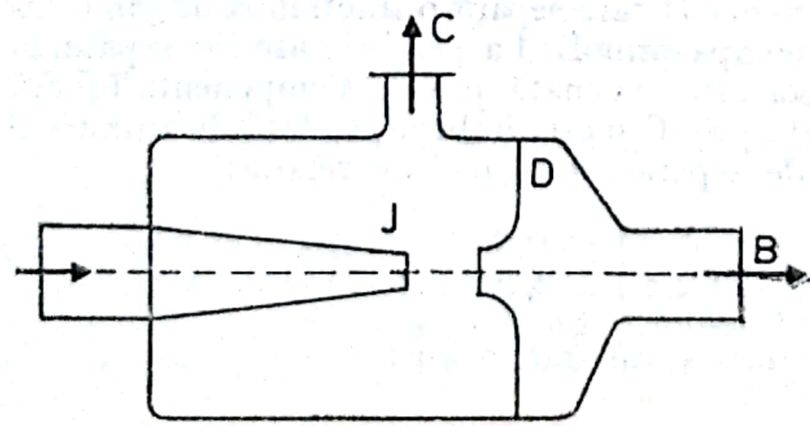


Fig. 5.32. Separarea izotopilor în jet supersonic.

5.15. COMPORTAREA URANIULUI ÎN SOLUȚIE

Trebuie subliniat faptul că uraniul este un element foarte reactiv și reacționează practic cu toate elementele cu excepția gazelor nobile. Mai importantă este însă capacitatea sa de a reacționa cu aerul și apa cînd trece în oxizi care nu-l protejează. Sub formă de pulberi este piroforic. Din reacția cu apa rezultă hidrogen.

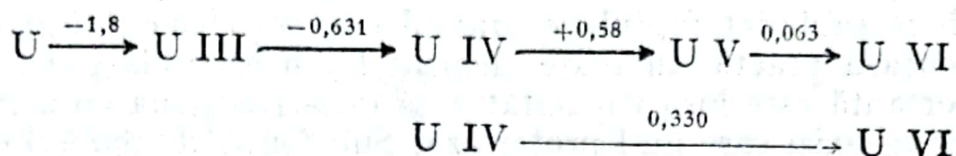
Uraniul metal se dizolvă în HCl rezultînd cloruri în care acesta se află ca U III și U IV iar cu H_2SO_4 duce la sulfat în care este prezentă starea U IV. Acidul azotic îl atacă ușor rezultînd ionul UO_2^{++}, adică este oxidat la starea maximă de valență care este și cea stabilă. Acidul fluorhidric îl atacă greu ca urmare a fluorurilor insolubile care iau naștere.

Datorită reactivității sale chimice introducerea lui în reactorul nuclear se poate face numai sub forma unor aliaje rezistente la coroziune dar mai adesea este protejat în exterior cu o manta constituită din un aliaj sau metal ca: Al, Mg, Magnox, Zircalloy, oțel inox etc. Uraniul suferă modificări în cîmp de radiații iar proprietățile sale anizotropice îl fac dificil în reactorul nuclear cînd se ating temperaturile de tranziție cu schimbare de fază. Această comportare limitează utilizarea uraniului metal în reactorul nuclear și se preferă obținerea lui sub forma unor compuși chimici adecvați care nu prezintă aceste dezavantaje.

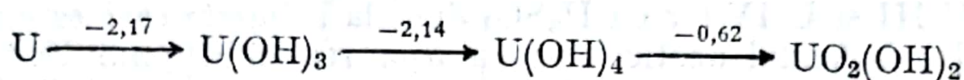
5.15.1. REACȚII DE OXI-REDUCERE

Stările de oxidare ale uraniului în soluție apoasă au fost studiate de diverși cercetători în vederea stabilirii comportării lui, în procesele legate de tehnologia nucleară sau de chimia însăși a acestuia. De mult timp se cunoaște că uraniul poate exista în soluție apoasă sub forma unor stări de oxidare mai mult sau mai puțin stabile. Astfel U III este practic cel mai puțin stabil iar ionii U^{3+} pot să existe doar în soluții puternic acide și este rapid oxidat de aer la U IV. În schimb U IV este ceva mai stabil de asemenea în soluții acide însă acesta hidrolizează ușor. U V există în soluție ca UO_2^+ deci o formă oxigenată care este și ea foarte puțin stabilă căci disproporționează ușor trecînd în U IV și U VI. Uraniul hexavalent se află în soluție apoasă ca UO_2^{++} și este starea cea mai stabilă. Ionii de UO_2^{++} prezintă o culoare galbenă în timp ce U IV este verde. Spectrele lor de absorbție au fost studiate în vederea stabilirii speciilor complexe existente în soluție. Ionii trivalenți au în soluție o culoare roșiatică. U IV se comportă asemănător cu Th IV cu singura deosebire că primul suferă oxidare sau reducere. U IV precipită ușor cu hidroxizii sau fluorurile în timp ce clorurile ca și bromurile sînt solubile.

Potențialele de oxidare-reducere la trecerea de la o valență la alta din mediu 1 M $HClO_4$ sînt redate mai jos în volți:

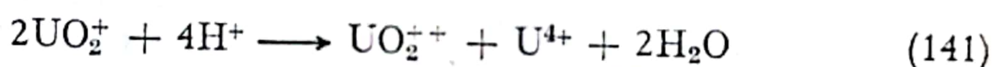


În mediu alcalin aceste valori sînt următoarele:



Măsurătorile experimentale confirmă faptul că reacțiile U^{4+}/U^{3+} sînt reversibile și decurg rapid, un singur electron intervine în schimb fără să apară legături noi. Dacă oxidarea sau reducerea presupun ruperea sau introducerea de legături noi ca UO_2^{++}/U^{4+} procesul decurge mai lent intervenind doi electroni.

U III este oxidat chiar de H^+ din apă însă poate fi stabilizat prin complexare. Reducerea U IV la U III nu necesită reducători prea puternici. Pentru sistemul UO_2^+/U^{4+} trebuie să se țină seama că în soluție apoasă apare fenomenul disproporționării care se va mai întîlni și în alte cazuri. Astfel are loc următorul proces:



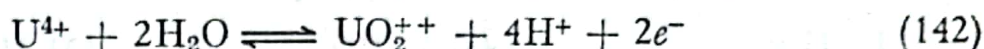
adică U V trece în U VI și U IV. Mecanismul ar putea fi explicat prin două procese; oxidarea U V la U VI (0,063 V) și reducerea U V la U IV (0,58 V). Cu ajutorul acestor date se poate ușor calcula că $\Delta E = 0{,}517$ V iar energia liberă $\Delta G° = -nFE$ fiind mare și avînd valoare negativă va explica astfel probabilitatea procesului de disproporționare. O valoare mare negativă a lui $\Delta G°$ va indica o mare probabilitate a reacției fapt cunoscut din termodinamică.

U V se obține prin reducerea electrolitică a U VI din soluții slab acide sau prin reducerea U VI cu amalgam de Zn. Uraniul pentavalent este relativ stabil în intervalul de *p*H 2,5—3 în lipsa aerului. În aceste condiții reacția de disproporționare decurge lent. În mediu acid reacția are loc rapid. Duke și Pinkerton au studiat disproporționarea U V în D_2O pentru a stabili rolul H^+ în proces. În acest caz viteza de reacție ar fi trebuit să fie micșorată dar nu s-a obținut acest lucru. De aici s-a tras concluzia că un mecanism prin transfer de proton este improbabil.

U VI este forma cea mai stabilă iar existența ionului UO_2^{++} este definitiv determinată prin raze X, spectroscopie Raman, IR etc.

Clorura, sulfatul, azotatul și fluorura U VI sînt solubile în apă iar azotatul este doar parțial ionizat. Oxidarea de la U IV la U VI de-

pinde mult de concentrația mediului în ioni de H^+ (dependență de puterea a 4-a):

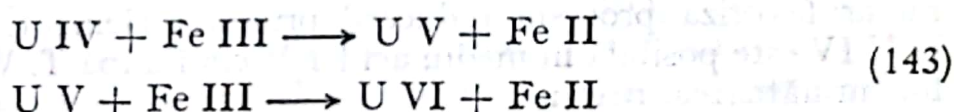


$$U^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons UO_2^{++} + 4H^+ + 2e^- \quad (142)$$

această reacție este o dovadă concludentă a existenței ionului UO_2^{++}.

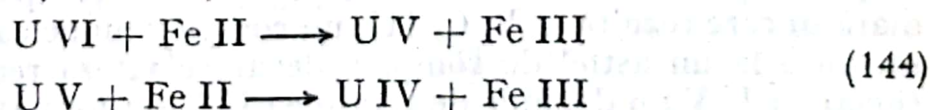
Cuplurile U III — U IV și U V — U VI care presupun un electron în procesul de transfer nu sînt afectate decît puțin de concentrația H^+. Potențialul de oxidare-reducere în sistemul U VI/U IV depinde atît de mediul în care se lucrează $HClO_4$, HCl, H_2SO_4 cît și de temperatură. Dependența de mediul amintit este explicată de formarea speciilor complexe, tendința minimă la complexare o dă desigur ClO_4^- astfel se explică variația între potențialele standard obținute. Dependența acestor valori de temperatură permite calculul entropiei U^{4+} și valoarea mai mică a acestuia în H_2SO_4 comparabil cu $HClO_4$ este explicată prin formarea complecșilor.

Un proces studiat foarte mult în literatura de specialitate este oxidarea U IV la U VI ținînd seama de rolul acesteia în solubilizarea minereurilor în care uraniul poate exista în stări de valență inferioare. Oxidarea U IV la U VI din soluție acidă decurge lent cu oxigenul molecular dar în prezența unor ioni străini această reacție are loc mai rapid. Ionii Cu^{++} catalizează oxidarea U IV la U VI și pentru acest motiv se utilizează în procesul atacului alcalin al minereurilor de uraniu. În schimb se pare că ionii Cl^- inhibează procesul. O reacție importantă frecvent întîlnită în mediu acid este oxidarea U IV de către Fe III proces care decurge astfel:



$$\begin{aligned} &\text{U IV} + \text{Fe III} \longrightarrow \text{U V} + \text{Fe II} \\ &\text{U V} + \text{Fe III} \longrightarrow \text{U VI} + \text{Fe II} \end{aligned} \quad (143)$$

Procesul oxidării ar putea avea loc prin punți de oxigen prin care se ușurează transferul de electroni. Mecanismele sînt explicate prin speciile hidrolizate $Fe(OH)_2^+$ și $U(OH)_2^{2+}$. Transferul electronului între U IV și U VI are loc rapid numai la concentrații mari în UOH^{3+}. Transferul electronului se face deci prin punți de oxigen. Această oxidare este mai rapidă din mediu sulfuric cînd U IV trece complet în U VI. Prezența H_3PO_4 micșorează mult viteza de oxidare iar la concentrații începînd cu 2 M H_3PO_4 are loc reducerea U VI la U IV de către Fe II. Reacția de reducere depinde mult de temperatură de concentrația Fe II și de concentrația H_3PO_4. Viteza de reacție crește cu temperatura și concentrația reactanților menționați. Reacția ar avea loc astfel:



$$\begin{aligned} &\text{U VI} + \text{Fe II} \longrightarrow \text{U V} + \text{Fe III} \\ &\text{U V} + \text{Fe II} \longrightarrow \text{U IV} + \text{Fe III} \end{aligned} \quad (144)$$

Un studiu spectrofotocolorimetric efectuat de autor arată că reducerea merge pînă la U IV și funcție de temperatură (60°C) și concentrația H_3PO_4 (7 M) la un exces de Fe II procesul are loc în 1—2 secunde.

Urmărind în același timp potențialele redox se remarcă dependența lor de concentrația Fe II și a H_3PO_4:

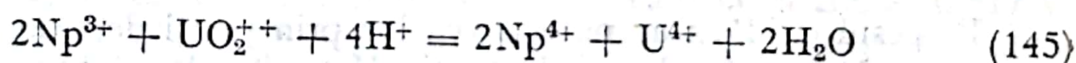
Fe II g/l	4M H_3PO_4	6M H_3PO_4
0	455	305
1	185	95
5	155	85
15	115	85

Valorile (mV) respective explică posibilitatea reducerii U VI de către Fe II din mediu fosforic. Comportarea de mai sus este datorată complexării puternice a Fe III de către H_3PO_4. Această reacție are valoare practică atît în chimia analitică cît și în industrie fiind utilizată la valorificarea uraniului din acidul fosforic tehnic.

Procesul de oxidare-reducere descris prezintă o cinetică de ord. II funcție de U VI și Fe II dar pentru fiecare în parte este de ord. I pentru uraniu în întreg domeniul iar pentru Fe II numai parțial căci Fe III influențează cinetica.

U VI este redus rapid din mediul acid de reducător Jones sau de $SnCl_2$. Ultimul reducător acționează cu viteză diferită funcție de aciditatea mediului. Deoarece $SnCl_2$ intervine în proces cu $2e^-$, acesta este mult mai lent decît oxidarea U IV de către Fe III.

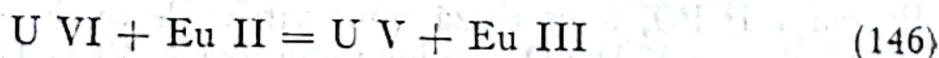
U VI mai poate fi redus de V II, V III din mediu percloric sau chiar de Ti III cînd procesul duce la U IV. O altă reacție interesantă este cea dintre U VI și Np III unde valorile standard ale potențialelor redox nu ar favoriza procesul reducerii primului element. Reducerea U VI la U IV este posibilă în mediu acid 1 M cînd după T. W. Newton ar avea loc următoarea reacție:



$$2Np^{3+} + UO_2^{++} + 4H^+ = 2Np^{4+} + U^{4+} + 2H_2O \qquad (145)$$

reacția generală descrisă este însă o însumare a trei procese care ar avea loc; reducerea U VI la U V, a U V la U IV ca și disproporționarea U V în prezența ionilor H^+.

U VI mai poate fi redus de Eu II după reacția:

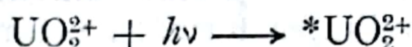


$$\text{U VI} + \text{Eu II} = \text{U V} + \text{Eu III} \qquad (146)$$

care este o reacție de ord. I funcție de fiecare reactant în parte și nu depinde de concentrația acidului. Reacția este catalizată de prezența SO_4^{2-}. În procesul reducerii U VI de către Cr II apare o stare intermediară în care rezultă U V. Cr III, un complex binuclear. Reacția cu Eu II nu duce la un astfel de complex deoarece viteza reacției de disproporționare a U V nu depinde de faptul că U V s-a format din U III + U VI sau Eu II + U VI. Reacția cu Cr II care duce la U V. Cr III micșorează foarte mult viteza de disproporționare a U V. Viteza de înlocuire a apei de cordinație pentru Eu III este mult mai mare decît pentru Cr III

în timp ce potențialele de oxidare sînt foarte apropiate. Sfera de hidratare a Eu III este foarte labilă spre deosebire de Cr III și în ultimul caz procesul reducerii U VI ar avea loc printr-un mecanism de complexare internă.

Un alt proces important cu perspective industriale privește reducerea uraniului cu ajutorul luminii. S-a observat de mult timp că U VI dacă se află în prezența unui mediu organic este redus fotochimic la U IV. Procesul este deosebit de eficace deoarece UO_2^{++} posedă o stare excitată de triplet cu o viață lungă 10^{-4} s. Un mecanism descris mai jos explică procesul fotochimic de reducere al U VI astfel:



$$UO_2^{2+} + h\nu \longrightarrow {}^*UO_2^{2+}$$



$$^*UO_2^{2+} + R \longrightarrow UO_2^{+} + R^{+}$$



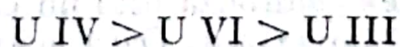
$$2UO_2^{+} + 4H^{+} \longrightarrow UO_2^{2+} + U^{4+} + 2H_2O$$

unde R este o componentă organică care se oxidează. Randamentul cuantic în primele două ecuații este egal cu unitatea. Lumina folosită în proces este absorbită dacă are lungimea de undă sub 490 nm deci domeniul ales este U V-Vizibil și în general 200—500 nm. Acest domeniu este deosebit de convenabil iar fotoreducerea U VI foarte atrăgătoare. Soluțiile de alcoli, eteri, esteri etc. ale $UO_2(NO_3)_2$ sub acțiunea luminii devin verzi ca urmare a reducerii U VI la U IV. Procesul se poate urmări spectrofotocolorimetric. Astfel în prima etapă UO_2^{2+} este excitat. Forma excitată va reacționa cu mediul organic fie în reacții bimoleculare fie prin formarea unui complex. Bell-Buxton excită UO_2^{2+} în etanol cu radiații laser de la Ar și Ne și stabilesc randamentul cuantic.

După realizarea procesului U IV este separat cu ușurință introducînd în mediu F^-, OX^- cînd vor precipita UF_4 respectiv $U(OX)_2$. Desigur se pot aplica și alte procedee de separare ca schimbul ionic, extracția cu solvenți etc.

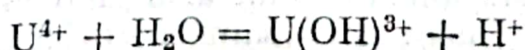
5.15.2. HIDROLIZA

Hidroliza este un fenomen des întîlnit în chimia uraniului. Procesul în sine este favorizat de creșterea sarcinii dar mărimea ionului are o influență negativă. Pe baza celor menționate și cu ajutorul măsurătorilor experimentale s-a stabilit că tendința la hidroliză în cazul ionilor uraniului respectă următoarea ordine:



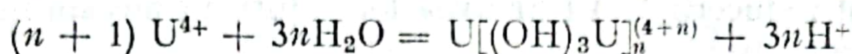
$$U\,IV > U\,VI > U\,III$$

În cazul U IV prin interacțiunea ionului cu apa la acidități scăzute s-ar forma în prima etapă un monomer.



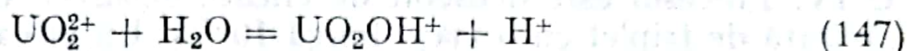
$$U^{4+} + H_2O = U(OH)^{3+} + H^{+}$$

În afară de prezența speciei mononucleare s-a stabilit existența unei reacții polinucleare:



$$(n + 1)\ U^{4+} + 3nH_2O = U[(OH)_3U]_n^{(4+n)} + 3nH^+$$

Uraniul hexavalent întotdeauna prezent ca UO_2^{++} hidrolizează de asemenea la acidități scăzute rezultînd din acest proces ioni polimerici complecși. Într-o primă etapă s-ar forma:



$$UO_2^{2+} + H_2O = UO_2OH^+ + H^+ \quad (147)$$

iar în continuare se obțin specii neutre și chiar anionice ca: $UO_2(OH)_3^-$. Unii cercetători înclină în posibilitatea formării polimerilor ca rezultat al dizolvării UO_3 în soluția unei sări de uranil care are un caracter acid ca urmare a hidrolizei. Prin hidroliză însă s-ar forma diverse specii polinucleare ca: $U_3O_8^{2+}$, $U_3O_8(OH)^+$, $U_3O_8(OH)_2$, ..., $U_3O_8(OH)_4^{2-}$. Mărirea *p*H-ului va duce desigur la o hidroliză avansată urmată apoi de reacții posibile între produșii rezultați unde în final sînt prezenți și uranații.

Datele de literatură prezintă diverse scheme și variante posibile asupra acestui tip de reacție. Studii aprofundate s-au făcut cu ajutorul măsurătorilor spectrofotocolorimetrice, ca urmare a variațiilor care apar în spectrele de absorbție. Unul dintre complecșii polinucleari rezultați la hidroliză UO_2^{2+} ar avea forma: $UO_2[(OH)_2UO_2]_n^{2+}$. În general se presupune că hidroliza duce la polimeri cu grade diferite de asociere. Soluțiile apoase ale sărurilor de uranil au întotdeauna o reacție acidă o dovadă evidentă a hidrolizei.

5.15.3. COMPLECȘI ÎN SOLUȚIE

Considerentele generale expuse în cadrul hidrolizei asupra sarcinii și mărimii ionului sînt valabile și în cazul tendinței de formare a ionilor complecși.

U IV și U VI formează o serie de specii complexe cu mulți anioni. Stabilirea existenței acestor specii cu sau fără sarcină s-a efectuat prin măsurători spectrofotocolorimetrice, potențiometrice, schimb ionic, extracție cu solvenți etc. Totodată s-au determinat constantele de echilibru precum și cele de stabilitate.

Hidroliza fiind o reacție de tip acid-bază (metal-apă), metalul respectiv acidul va interacționa mai puternic sau mai slab cu anionii. Un metal cu sarcină pozitivă mare este un acid puternic. În cazul formării unui ion complex (hidroliza este un caz particular) bazicitatea anionului va juca un rol important. Dacă acidul este disociat puternic, anionul are o afinitate redusă pentru proton sau ceea ce este același lucru pentru cation (metal). Anionul unui acid puternic disociat este o bază slabă și invers anionul unui acid slab este o bază tare. Ionii ClO_4^-, Cl^-, NO_3^- sînt anioni slab complexanți iar acetatul și carbonatul,

anioni puternic complexanți. Studiul formării complecșilor uraniului a stabilit că în cazul acizilor tari cum este HCl, H_2SO_4 se obțin următoarele specii cu U IV (Bunuș):



$$U^{4+} + Cl^- = UCl^{3+} \dots UCl_4$$



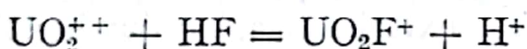
$$U^{4+} + HSO_4^- = USO_4^{2+} + H^+$$

Cu SCN^- s-au obținut speciile de mai jos:



$$U^{4+} + SCN^- = USCN^{3+} \text{ și } U(SCN)_2^{2+}$$

Pentru U VI s-au pus în evidență și determinat constantele de stabilitate a unor complecși formați cu anionii de mai jos:



$$UO_2^{++} + HF = UO_2F^+ + H^+$$



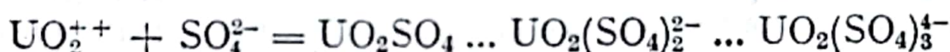
$$UO_2^{++} + HCl = UO_2Cl^+ + H^+$$



$$UO_2^{++} + HBr = UO_2Br^+ + H^+$$

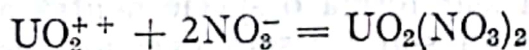


$$UO_2^{++} + SCN^- = UO_2SCN^+ \dots UO_2(SCN)_3^-$$

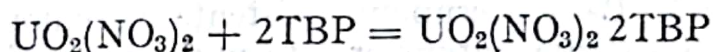


$$UO_2^{++} + SO_4^{2-} = UO_2SO_4 \dots UO_2(SO_4)_2^{2-} \dots UO_2(SO_4)_3^{4-}$$

Speciile cu HNO_3 au fost deja întîlnite în procesul extracției cu solvenți organici. Aici se cunoaște întreaga gamă începînd cu $UO_2(NO_3)^+ \dots UO_2(NO_3)_3^-$ iar cu U IV se obține: $U(NO_3)^{3+} \dots U(NO_3)_6^{2-}$. Complecșii neutri predomină în acest caz explicînd extracția lor cu TBP. Formarea de complecși neutri prin asociere ionică sau chelare permite extracția rapidă a acestora în extractanții organici deja menționați. Astfel exemplul clasic este dat de UO_2^{++} care cu NO_3^- și cu faza organică în care se găsește TBP-ul duce la:



$$UO_2^{++} + 2NO_3^- = UO_2(NO_3)_2$$

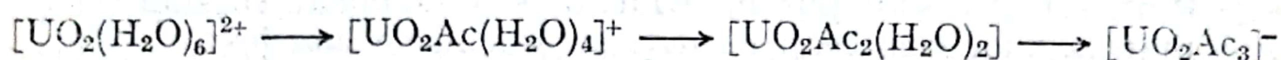


$$UO_2(NO_3)_2 + 2TBP = UO_2(NO_3)_2\,2TBP$$

Ultima specie este stabilă în TBP așa cum s-a văzut la purificarea uraniului prin extracție cu solvenți. Dar U VI ca și U IV pot fi extrași din soluție apoasă și cu ajutorul altor extractanți ca: eteri, esteri, esteri organofosforici etc. Extracția cu solvenți organici s-a dovedit a fi posibilă numai pentru azotatul de uranil hexahidratat, cel anhidru fiind neextractibil. Capacitatea de a înlocui apa din sfera de coordinație a $UO_2(NO_3)_2 6H_2O$ scade în următoarea ordine: alcooli > eteri > cetone. Aminele secundare și terțiare sînt deosebit de eficace la extracția uraniului. Eterul dibutilic ca și etilen glicolul extrag de asemenea $UO_2(NO_3)_2 6H_2O$. Prezența unui agent de salifiere în faza apoasă mărește

mult randamentul extracţiei. Azotaţii unor metale ca: Ca, Al etc. sînt foarte utili în acest scop căci introduşi în faza apoasă reduc cantitatea de apă accesibilă UO_2^{++} lăsînd astfel libere poziţiile la coordinare pentru agentul extractant. Atît U VI cît şi U IV formează complecşi de chelare uşor solubili în solvenţi organici. Dintre aceştia merită a fi menţionaţi TTA care în prezenţa TBP duce la un sinergism pronunţat, coeficienţii de distribuţie depăşind 1 000—5 000. În ultima variantă se formează aducţi.

UO_2^{++} formează specii complexe cu ionul acetat Ac^- proces care ia naştere treptat cu ionul hidratat $UO_2(H_2O)_6^{2+}$:



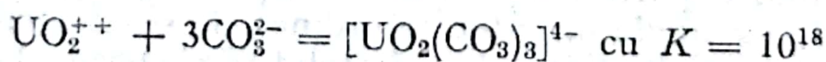
$$[UO_2(H_2O)_6]^{2+} \longrightarrow [UO_2Ac(H_2O)_4]^+ \longrightarrow [UO_2Ac_2(H_2O)_2] \longrightarrow [UO_2Ac_3]^-$$

în care are loc o asociere cu sfera exterioară a ionului hexahidratat. O efectivă deplasare a apei are loc numai în ultimul caz.

Acidul citric este un complexant mai puternic decît acidul acetic cu cele trei trepte de disociere ale sale (H_3Cit). Uneori se ia în considerare grupa OH cînd acidul citric se comportă ca un acid tetrabazic (dependenţa de *p*H). Măsurătorile potenţiometrice indică formarea unui chelat de forma UO_2Cit^-, complexul fiind monomer la $pH = 3$. O răşină anionică în forma citrat confirmă formarea complexului (principiul Katz-Seaborg) datorită faptului că reţine imediat UO_2^{++}.

În mediu de H_3PO_4 se cunosc de asemenea o serie de specii complexe. Astfel UO_2^{++} duce la un complex de forma $UO_2H_2PO_4^+$ stabilit spectrofotocolorimetric cu $\beta = 15,5$ în timp ce măsurători bazate pe extracţia cu solvenţi au pus în evidenţă existenţa speciilor: $UO_2(H_2PO_4)_2$ şi $UO_2(H_2PO_4)_2H_3PO_4$ cu β respectiv 21,8 şi 10,2 (după Thamer). În ce priveşte existenţa unor complecşi superiori nu există se pare date certe. Un fenomen interesant este întîlnit la concentraţia 6,1 M H_3PO_4 legat de solubilitatea UO_2^{++} adică punctul de trecere între $UO_2HPO_4 4H_2O$ şi $UO_2(H_2PO_4)_2 3H_2O$. Dacă s-ar forma o specie neutră atunci tendinţa de solubilizare ar creşte şi nu s-ar micşora deci aici este vorba de o specie polinucleară. Baes presupune existenţa speciilor atît cationice cît şi anionice. Existenţa ultimelor este puţin probabilă fapt studiat de Bunuş, prin extracţie cu solvenţi aminici, răşini cationice şi anionice etc. Baes propune următoarele specii prezente în mediu fosforic: $UO_2H_2PO_4^+$, $UO_2H_3PO_4^{++}$, $UO_2(H_2PO_4)_2$, $UO_2(H_2PO_4)H_3PO_4^+$.

În soluţii de carbonat ionul UO_2^{++} formează specia complexă cunoscută care totodată este şi foarte stabilă $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$. Aceasta joacă un rol important la atacul alcalin al minereurilor de uraniu.



$$UO_2^{++} + 3CO_3^{2-} = [UO_2(CO_3)_3]^{4-} \text{ cu } K = 10^{18}$$

În afară de specia de mai sus s-ar forma şi uranil carbonatul de formulă $[UO_2(CO_3)_2(H_2O)]^{2-}$ cu $K = 10^{14}$.

Uraniul sub forma diverselor combinații chimice, în special azotatul (hidratat), este solubil în multe substanțe organice iar rolul acestora a mai fost discutat.

5.16. COMPUȘII URANIULUI ÎN STARE SOLIDĂ

Uraniul metal

Modul de obținere al uraniului metalic de mare puritate necesar scopurilor nucleare a mai fost tratat în acest capitol.

Uraniul metalic se poate prezenta sub forma a trei structuri cristaline. Forma α (structură ortorombică) este stabilă pînă la 668 °C cînd are loc tranziția la forma β (simetrie tetragonală) prezentă pînă la 775 °C. De la această temperatură în sus are loc trecerea la forma γ (cub corp centrat). Forma α este caracterizată printr-o anizotropie pronunțată. Existența stărilor alotropice prezintă inconvenientul unei comportări neuniforme la punctele de tranziție atunci cînd metalul este folosit combustibil nuclear.

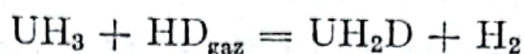
Uraniul se topește la 1132 °C și fierbe la 3 818 °C. Rezistivitatea α uraniului este de $50 \cdot 10^{-6}$ Ω/cm. Densitatea metalului are o valoare foarte mare 19,04 g/cm^3. Duritatea lui este 100 kg/mm. La 0,8 K devine supraconductiv.

Datorită structurii lor cristaline formele α și β dau naștere la soluții solide limitate. Sistemele U- metal au fost studiate în forma γ stabilind existența unui mare număr de compuși intermetalici. Dintre metalele respective merită a aminti cele de tranziție (U_6Mn, U_6Ni, U_6Co, U_6Fe etc.). Molibdenul, zirconiul, niobiul, titanul formează compuși similari la temperaturi înalte. Uraniul fiind un metal foarte reactiv necesită precauții deosebite sau se caută utilizarea lui sub forma aliajelor rezistente la coroziune.

Hidruri-UH_3

Reacția între uraniu metal și hidrogen decurge rapid la 225—250°C dar poate avea loc și în procesul electrolizei (soluție acidă sau bazică) cînd catodul se va acoperi cu un strat de hidrură ca urmare a hidrogenului rezultat. Prin electroliză la temperatură sub 40°C se obține forma α iar din reacția $U + H_2$ rezultă atît forma α cît și β. În general forma β rezultă la temperaturi de peste 25 °C. Forma α trece în β începînd cu 150°C fără să se poată observa procesul invers (monotropism). Forma α constă din doi atomi U în cub centrat iar H ocupă restul pozițiilor. Hidrura β are o rețea în care fiecare atom de H se află într-un tetraedru (legat de 4 U). Hidrura de uraniu este piroforică, cu O_2 rezultă UO_2

iar la temperaturi mari U_3O_8. Hidrura reacţionează şi cu alte gaze ca: Cl_2, F_2, Br_2, N_2 etc. Dacă în loc de H_2 se introduce în procesul reacţiei de obţinere a hidrurii D_2 rezultă UD_3. Reacţia de preparare a UH_2D este dată mai jos:



$$UH_3 + HD_{gaz} = UH_2D + H_2$$

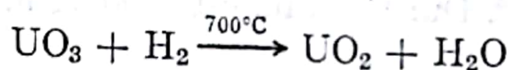
funcţie de temperatură se va obţine forma α sau β.

Oxizii uraniului

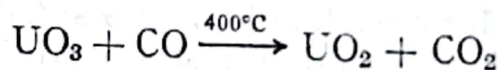
Monoxidul de uraniu UO s-ar obţine prin reducerea UO_2 de către U la 2 000°C însă existenţa lui este incertă.

Dioxidul de uraniu — UO_2

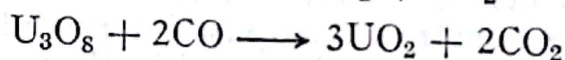
Metoda cea mai răspîndită de a obţine UO_2, nu numai pe cale industrială ci şi la scară mică, porneşte de la reducerea U_3O_8 sau UO_3. Ca reductori s-au folosit H_2, C, NH_3 la temperaturi ridicate. Reducerea cu H_2 este cea mai des întîlnită şi se practică aşa cu s-a arătat şi la scară industrială. UO_2 poate fi însă obţinut sub o formă foarte activă cînd este piroforic (prin descompunerea unor săruri organice sub vid). Dintre procedeele de reducere se menţionează cîteva:



$$UO_3 + H_2 \xrightarrow{700°C} UO_2 + H_2O$$



$$UO_3 + CO \xrightarrow{400°C} UO_2 + CO_2$$



$$U_3O_8 + 2CO \longrightarrow 3UO_2 + 2CO_2$$

Aşa cum s-a mai arătat, formula dioxidului poate să difere iar oxigenul legat să nu corespundă stoechiometric. Una dintre formele dioxidului este $UO_{2,25}$ denumită şi β. Acest oxid are o structură cubică cu feţe centrate ca şi UO_2. În anumite condiţii de lucru s-a pus în evidenţă $UO_{2,15}$, $UO_{2,17}$ şi $UO_{2,21}$. Există de asemenea şi forme superioare celor enumerate ca: $UO_{2,30}$, $UO_{2,40}$. Dar UO_2 poate elibera parţial O_2 ducînd la forme substoechiometrice ca UO_{2-x}.

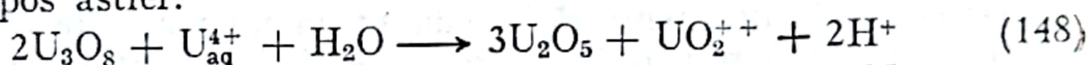
Dioxidul este de culoare brun spre negru cu nuanţe intermediare rezultate ca urmare a modului de preparare. UO_2 în forma activă se oxidează la aer pînă la formele $UO_{2,10}$, $UO_{2,29}$ sau $UO_{2,5}$ iar în mediu de O_2 duce la $UO_{2\ 125}$. La temperaturi ridicate raportul O/U începînd de la 1 082°C pînă la 1 150°C devine: 2,219; 2,22; 2,234; 2,2427; 2,245. UO_2 oxidat în aer la presiune redusă trece în $UO_{2,25}$ sau U_4O_9 o fază cubică care posedă trei forme cristaline. Încălzirea UO_2 în mediu de O_2 pînă la 200—250°C duce la $U_{2,4}$ tetragonal cu densitatea 10. UO_2 are proprietăţi semiconductoare tip p şi este paramagnetic dar la 28 K ar avea loc o tranziţie feromagnetică. Conductibilitatea electrică depinde de impurităţile pe care le conţine.

Diagramele de fază U-oxigen sînt studiate pe larg în literatură însă în lucrarea prezentă nu se va insista prea mult asupra tuturor aspectelor sub care apare UO_2. Trebuie însă subliniată importanța UO_2 folosit actualmente pe scară largă sub formă de combustibil nuclear.

U_3O_8 se obține prin calcinarea la 900°C a unor săruri de uraniu ca oxalat al U IV sau al U VI.

Acesta posedă trei forme cristaline dintre care forma α este stabilă pînă la 500°C. Forma α trece în β la peste 1 300°C în atmosferă de O_2. Densitatea este 8,4 și este paramagnetic. Culoarea este gri-verzuì spre negru.

U_2O_5 se obține din reducerea UO_3 sau U_3O_8 cu H_2S la temperaturi 80—150°C. Dacă rezultă din UO_3 amorf este piroforic iar în prezența aerului trece în UO_2. Se mai poate prepara prin reducerea U_3O_8 cu $U(SO_4)_2$ apos astfel:

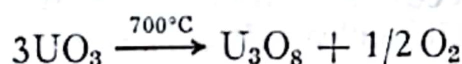


$$2U_3O_8 + U^{4+}_{aq} + H_2O \longrightarrow 3U_2O_5 + UO_2^{++} + 2H^+ \qquad (148)$$

U_2O_5 disproporționează în U_4O_9 și U_3O_8 la cca 250°C.

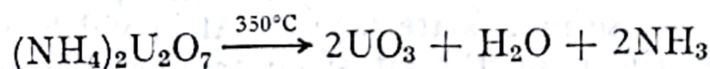
Trioxidul de uraniu — UO_3

UO_3 anhidru poate să se afle în cca 7 structuri cristaline dar forma cea mai cunoscută este cea amorfă. UO_3 se obține din descompunerea unor săruri ale U VI ca $UO_2(NO_3)_2 6H_2O$ la 400—600°C sau a peroxidului la 450°C. În primul caz rezultă γUO_3 iar în ultimul forma amorfă. UO_3 la 700°C trece în U_3O_8 astfel:



$$3UO_3 \xrightarrow{700°C} U_3O_8 + 1/2\,O_2$$

Descompunerea ADU duce la UO_3:



$$(NH_4)_2U_2O_7 \xrightarrow{350°C} 2UO_3 + H_2O + 2NH_3$$

dar funcție de temperatură poate avea loc reducerea parțială datorită NH_3 cînd se obține UO_2 sau/și U_3O_8.

UO_3 este atacat și dizolvat de acizii minerali rezultînd săruri de uranil. Culoarea sa variază funcție de forma cristalină în care se află ca urmare a temperaturii de descompunere astfel că poate fi de culoare galbenă sau în general brun cărămiziu. Densitatea teoretică a formei α (hexagonală) care nu ar corespunde stoechiometriei exacte este de 8,4.

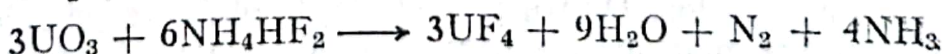
Toți oxizii de mai sus pot reacționa cu diverși compuși. În cele ce urmează se vor da cîteva reacții reprezentative:



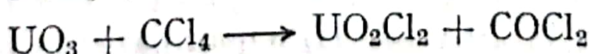
$$UO_2 + 4HF \longrightarrow UF_4 + 2H_2O$$



$$UO_2 + CCl_4 \longrightarrow UCl_4 + CO_2$$



$$3UO_3 + 6NH_4HF_2 \longrightarrow 3UF_4 + 9H_2O + N_2 + 4NH_3$$



$$UO_3 + CCl_4 \longrightarrow UO_2Cl_2 + COCl_2$$



$$UO_3 + 2HCl \longrightarrow UO_2Cl_2 + H_2O$$

În ultima reacţie un surplus de UO_3 este solubilizat şi astfel s-a tras concluzia formării unor specii complexe.

Peroxidul de uraniu cunoscut deja sub forma de $UO_4 4H_2O$ s-a preparat din soluţie apoasă în care se află UO_2^{++} prin adăugare de H_2O_2. Produsul obţinut la 40°C este un dihidrat iar dacă este uscat şi încălzit se descompune în UO_3.

Hidroxidul de uraniu verde $U(OH)_4$ se obţine din soluţia ionilor U^{4+} adăugînd un hidroxid alcalin însă precipitatul se oxidează lent la aer culoarea devenind mai închisă.

U VI la rîndul său formează de asemenea un hidroxid $UO_2(OH)_2$ care există în diverse stări cristaline. Astfel se cunoaşte αUO_3H_2O rezultat prin încălzirea $UO_3 2H_2O$. Forma βUO_3H_2O rezultă din încălzirea UO_3 cu apă la cca 200°C.

După datele de literatură se cunosc un număr mare de compuşi micşti ai uraniului pornind de la oxizi. Astfel se menţionează: $LiUO_3$, Li_3UO_4, Li_7UO_6 ... $Na_2U_2O_7$, Na_2UO_4, Na_4UO_5... produşi similari rezultă cu K, Rb, Cs etc. Metalele alcalino-pămîntoase dau produşi similari: CaU_2O_7, $CaUO_4$, Ca_2UO_5 etc. O serie de compuşi micşti se formează cu lantanidele, cu alte metale şi chiar cu actinidele.

Halogenurile uraniului

Fluoruri. Din această clasă rolul cel mai important îl au fluorurile care intervin atît în procesele de fabricaţie a diverşilor compuşi folosiţi sub formă de combustibil nuclear cît şi la separarea izotopilor uraniului.

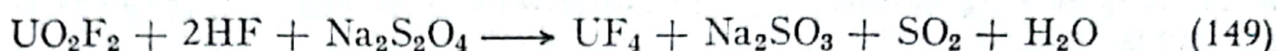
UF_3 se prepară din UF_4 anhidră prin reducere cu H_2 la 1 000—1 100°C sau la temperaturi similare cu uraniu metalic pulbere în atmosferă de argon. Reducerea se mai poate face cu Al în vid la 900°C. UF_3 este izomorfă cu fluorurile unor PR cît şi cu trifluorurile actinidelor. Trifluorura se descompune (disproporţionare) la temperaturi ridicate trecînd în UF_4 şi U, astfel că în condiţii normale de lucru este stabilă. Apa o oxidează încet la UF_4 dar la fierbere procesul este rapid rezultînd UO_2^{++}. Trecînd vapori de apă peste UF_3 la 800°C are loc pirohidroliza eliberîndu-se HF şi rezultînd un oxid. Procesul este similar cu cel întîlnit la UF_4. Acidul azotic reacţionează rapid cu UF_3 rezultînd UO_2^{++} însă H_2SO_4 sau HCl reacţionează lent.

Tetrafluorura de uraniu — UF_4. UF_4 este un produs deosebit de important pentru tehnologia nucleară fiind materia primă din care se obţine uraniul metalic sau UF_6. Procedeele industriale de preparare au fost discutate amănunţit în cadrul acestui capitol astfel că nu se va mai insista asupra lor. Dintre procedeele de obţinere pe cale umedă se amintesc cîteva mai interesante:

Dizolvarea unui diuranat în HCl sau H_2SO_4 urmată de reducerea cu $SnCl_2$ în prezenţă de HF.

Procedee de reducere electrolitică în prezența HF cînd U IV rezultat precipită imediat.

Reducerea cu $Na_2S_2O_4$ în mediu de HF cînd are loc reacția:



$$UO_2F_2 + 2HF + Na_2S_2O_4 \longrightarrow UF_4 + Na_2SO_3 + SO_2 + H_2O \qquad (149)$$

dar mai rezultă și $NaUF_5$ care va impurifica UF_4.

Reacția de fotoreducere a U VI în mediu de etanol și HF.

Reducerea $UO_2(NO_3)_2$ cu SO_2 în soluție în care se află NH_4F și acid formic duce la precipitarea NH_4UF_5. Descompunerea fluorurii duble la 450°C are loc cu formarea UF_4.

UF_4 este izomorfă cu ThF_4, NpF_4, CeF_4, ZrF_4, HfF_4 și cristalizează în sistemul monoclinic. Tetrafluorura are culoarea verde, este stabilă la aer și se topește la peste 1 036°C. Produsul obținut este insolubil în apă. UF_4 reacționează cu vaporii de apă la 800°C avînd loc pirohidroliza proces exotermic (—30 kcal/mol) din care rezultă HF și UO_2. Prezența O_2 duce însă la formarea UO_2F_2 care impurifică frecvent UF_4.

Reacția de pirohidroliză este folosită la determinarea F^- iar UO_2 se poate determina gravimetric prin calcinare la aer cînd trece în U_3O_8. Reacția UF_4 cu O_2 a mai fost discutată din ea rezultă UF_6 dar din păcate cu un randament prea mic pentru a se aplica la scară industrială. Procedeul actual de preparare a UF· se bazează pe reacția UF_4 cu F_2.

UF_4 se dizolvă în acizii oxidanți iar H_2SO_4 o dizolvă numai în prezența H_3BO_3, SiO_2 sau $AlCl_3$ care complexează puternic F^-. Acidul fosforic la cald o dizolvă la fel.

UF_4 este redusă pe cale uscată de H, metale alcaline, alcalino-pămîntoase pînă la metal.

UF_4 formează săruri complexe ca: KUF_5, αK_2UF_6, βK_2UF_6, $NaUF_5$, αNa_2UF_6, βNa_2UF_6, γNa_2UF_6, Na_3UF_7 etc. Alți compuși ai UF_4 sînt fluorouranații de hidrazină $(N_2H_5)_2\ UF_6$ și $(N_2H_5)_3UF_7$ care se descompun în vid la 110°C cu formare de $N_2H_5UF_5$.

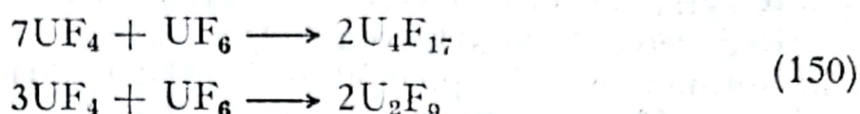
Dintre complecșii de tip $M^{II}U^{IV}F_6$ se cunoaște $CaUF_6$ obținut într-un studiu de tranziție de fază CaF_2-UF_4. Se mai cunosc fluorocomplecși ai U IV hidratați ca: $MnUF_6 3H_2O$ și $ZnUF_6 5H_2O$. Din soluția apoasă a U IV s-au precipitat compuși de felul $M^I_7U^{IV}_6F_{31}$, cu simetrie rombică izostructurali cu $Na_7Zr_6F_{31}$ fiecare atom metalic fiind înconjurat de 8 atomi de F. Unele fluoruri topite sînt folosite în reactori nucleari experimentali omogeni (UF_4 cu NaF-PbF_2).

Pentafluorura de uraniu — UF_5. UF_5 este de culoare albă albăstruie dimorfă, de simetrie tetragonală și în general este un produs intermediar rezultat în reacții ca oxidarea UF_4 sau la 200°C din UCl_5 cu F_2. Forma α (200°) în care uraniul are numărul de coordinație 6 constă dintr-un lanț de octaedri lipiți, la colțuri opuse. Forma β de temperatură joasă se obține din UF_4 oxidat cu F_2 în mediu de HF anhidru lichid sau $UF_4 + UF_6$ iar uraniul are numărul de coordinație 7. UF_5 disproporționează începînd de la 150°C iar în prezența apei hidrolizează la UO_2F_2

şi UF_4xH_2O. Forma βUF_5 trece în αUF_5 la cca 160—180°C şi presiune 2 mm Hg.

Fluoruri intermediare. Aceste fluoruri rezultă în reacţii care au loc între UF_4 şi UF_6 şi unde un rol important îl joacă temperatura şi presiunea UF_6.

U_2F_9 se formează la 200°C şi 18 mm Hg presiune UF_6 iar la 300°C rezultă U_4F_{17}. Reacţiile care au loc sînt următoarele:

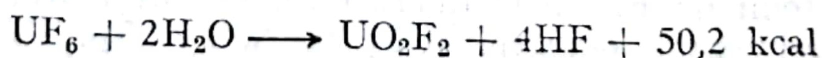


$$7UF_4 + UF_6 \longrightarrow 2U_4F_{17}$$
$$3UF_4 + UF_6 \longrightarrow 2U_2F_9 \qquad (150)$$

Ambele produse disproporţionează la mărirea temperaturii. Dintre fluorocomplecşii U V se amintesc cei de forma: M^IUF_6, $M_2^IUF_7$ şi $M_3^IUF_8$. Prepararea lor este efectuată pornind de la UF_4 şi o fluorură alcalină prin oxidare cu F_2.

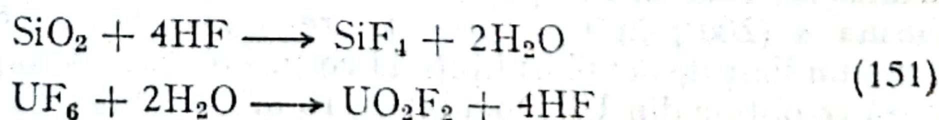
UF_5 şi XeF_6 reacţionează rezultînd un compus solid UF_5XeF_6 care este suficient de stabil la recristalizare din HF anhidru. Pornind de la o soluţie de βUF_5 în 50% HF prin adăugarea unei fluoruri se obţin compuşi hidrataţi ai U V de felul $M^{II}U_2F_{12}4H_2O$ unde M = Co, Ni, Cu.

Hexafluorura de uraniu — UF_6. Importanţa deosebită a acestui produs a mai fost menţionată împreună cu o serie de detalii legate de obţinerea la scară industrială. UF_6 se poate obţine sub formă lichidă prin comprimarea şi răcirea gazului. Punctul triplu este de 64,05°C la 1 134 mm Hg iar cel de fierbere 56,54°C. UF_6 se poate obţine sub formă solidă, la presiunea atmosferică sublimă direct. Temperatura şi presiunea critică sînt 230,2°C la 45,5 atm. UF_6 se comportă ca un gaz ideal la 25°C. În stare solidă are o structură ortorombică. Cu ajutorul razelor X s-a stabilit că are o reţea moleculară. Sub forma solidă este în general incoloră însă uneori datorită impurităţilor este de culoare slab gălbuie. UF_6 este un puternic agent de fluorurare fiind redus de P, As, C şi de compuşii organici care sînt fluoruraţi rapid cu excepţia celor cloruraţi. UF_6 este redus la UF_5 de către NO_2 cu formare de NO_2UF_6 iar cu NH_3 lichid duce la NH_4UF_5 în timp ce NH_3 gaz dă NH_4UF_6. Hexafluorura de uraniu este rapid hidrolizată de apă conform reacţiei de mai jos:



$$UF_6 + 2H_2O \longrightarrow UO_2F_2 + 4HF + 50{,}2\ \text{kcal}$$

Hexafluorura este inertă în vas de sticlă în absenţa H_2O şi HF. Prezenţa HF sau apei în urme duce la reacţiile:



$$SiO_2 + 4HF \longrightarrow SiF_4 + 2H_2O$$
$$UF_6 + 2H_2O \longrightarrow UO_2F_2 + 4HF \qquad (151)$$

şi de aici hidroliza unei mari cantităţi.

UF_6 nu reacţionează cu Cu, Ni, monelul sau polimerii fluoruraţi.

Acidul sulfuric reacţionează cu UF_6 rezultînd UO_2SO_4. Unele nemetale reduc UF_6 prin încălzire; astfel carbonul duce la CF_4, Si la SiF_4, P la PF_3 etc. Metalele dau reacţii similare, însă după ce se formează un film de fluorură protectoare la suprafaţă în general atacul încetează. Stabilitatea termică a UF_6 este mai mare decît a NpF_6, PuF_6.

Dintre fluorocomplecşii U VI se amintesc fluorouranaţii reprezentaţi de M^IUF_7 (M = K, Rb, Cs) şi $M^I_2UF_8$ (M = Na, K, Cs). Prepararea lor se face pornind de la UF_6 cu o fluorură alcalină în diverse medii de compuşi organici floruraţi sau în ClF_3. Sarea de hidrazină $N_2H_5UF_7$ se obţine din UF_6 şi fluorura de hidrazină în HF anhidru, cînd produsul cristalizează. Un compus interesant este UF_6XeF_2.

Oxifluorurile U VI. Dintre oxifluoruri este cunoscută fluorura de uranil UO_2F_2 care se prepară din UO_3 şi soluţie apoasă de HF. Sarea anhidră se obţine din UO_3 cu HF anhidru la 400—500°C sau prin oxidarea UF_4 cu O_2 reacţie deja discutată din care rezultă UF_6.

UO_2F_2 anhidră este de culoare gălbuie şi este higroscopică, totodată este foarte solubilă în apă. Din soluţie se obţine o fluorură hidratată. După datele de literatură se cunoaşte un trihidrat ca $UO_2F_23H_2O$ cît şi un hidrat complex $UO_2F_22HF4H_2O$. Fluorura de uranil poate fi folosită în reactorii omogeni sub formă de combustibil nuclear.

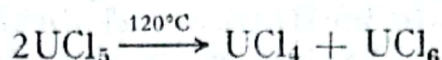
În această clasă se cunosc o serie de fluoruri duble ca: $K_3UO_2F_5$, $K_3(UO_2)_2F_7$, $CsUO_2F_3$ obţinute din soluţii apoase. În acelaşi mod s-ar obţine complecşii hidrataţi: $M^{II}UO_2F_44H_2O$ (M^{II} = Cu, Mn, Co, Ni, Zn).

Cloruri ale uraniului. Triclorura UCl_3 se prepară din hidrură cu HCl la 250°C sau reducerea UCl_4 cu H_2 la 600°C. Sarea anhidră se topeşte la 835°C iar cu NH_3 gaz rezultă $U(NH_2)Cl_2$. În prezenţa Br_2 sau iodului iau naştere cloruri mixte. UCl_3 formează aducţi cu NH_3 cînd trei molecule amoniu se leagă coordinativ de atomul de U.

Tetraclorura de uraniu UCl_4 se prepară din UO_2 şi CCl_4 la 500°C însă oxidul de uraniu trebuie să fie într-o formă reactivă adică obţinut la o temperatură sub 500°C. Acelaşi compus rezultă şi din clorurarea metalului. Tetraclorura de uraniu este mai volatilă decît UCl_3 şi este higroscopică. UCl_4 formează clorocomplecşi de tipul $M^I_2UCl_6$ prin precipitare din soluţii apoase concentrate.

Pentaclorura de uraniu-UCl_5 este un produs de culoare brună şi este dificil de preparat deoarece disproporţionează în UCl_4 şi UCl_6. Un procedeu de obţinere porneşte de la UO_3 cu $SiCl_4$ la 400°C sau din UCl_4 cu Cl_2 la 500°C. Produsul hidrolizează uşor şi totodată disproporţionează. UCl_5 formează clorocomplecşi ca: M^IUCl_6 pornind de la UO_3 şi clorura unui metal alcalin în prezenţa $SOCl_2$. Pentaclorura reacţionează cu fosfinoxizii dînd complecşi de tipul UCl_5R_3PO.

Hexaclorura de uraniu-UCl_6 se prepară pornind de la UF_6 cu $AlCl_3$ sau rezultă prin disproporţionarea UCl_5 după reacţia:



$$2UCl_5 \xrightarrow{120°C} UCl_4 + UCl_6$$

Hexaclorura hidrolizează uşor în apă. Acest compus este singura hexaclorură cunoscută în seria actinidelor.

Bromurile uraniului. Tribromura de uraniu UBr_3 se prepară din hidrură cu HBr la 300°C, produsul este higroscopic şi solubil în apă. UBr_3 este izostructurală cu UCl_3.

Tetrabromura UBr_4 se obţine din U şi Br. Produsul este solubil în apă ca şi în solvenţi polari formînd hidraţi $UBr_4 8H_2O$. Tetrabromura formează complecşi mixti de tipul UBr_6^{2-}.

Pentabromura de uraniu UBr_5 este dificil de preparat. De obicei se porneşte de la UBr_4 cu Br_2 sau direct de la metal. Compusul se dizolvă în brom lichid.

Hexabromocomplecşii U V de formulă $HUBr_6$ se obţin prin dizolvare UBr_5 în HBr şi diclorură de metilen. În cazul UBr_5 se cunosc compuşi ai fosfinoxidului.

Iodurile uraniului. Triiodura de uraniu UI_3 se prepară din uraniu metal cu vapori de iod la 500°C. Produsul obţinut este solubil în apă.

Tetraiodura de uraniu UI_4 se obţine din uraniu metal şi iod în exces la 500°C complexul obţinut fiind hidroscopic şi solubil în apă.

Uraniul hexavalent formează o dioxiiodură de formulă UO_2I_2 obţinută din UO_2Cl_2 cu NaI în eter.

Azotaţii uraniului. Obţinerea unui azotat al U IV este dificilă deoarece oxidarea are loc rapid în mediu de HNO_3. Uraniul tetravalent formează însă un azotat bazic $UO(NO_3)_2$. Complecşii hexanitraţi ai U IV rezultă în mediu de HNO_3 concentrat şi prezenţa U^{4+} dar totodată şi a acidului sulfamic pentru a preveni oxidarea la U VI de către NO_2^-. Un astfel de complex este: $Cs_2U(NO_3)_6$.

Mult mai uşor însă se obţin azotaţii în care uraniul se află sub forma U VI. Azotatul de uranil anhidru rezultă în condiţii speciale pornind de la aductul $UO_2(NO_3)_2 N_2O_4$ prin încălzire. Aductul se obţine din UO_3 anhidru cu N_2O_4 lichid. Oxizii hidrataţi ai uraniului reacţionează cu N_2O_4 şi rezultă aducţi hidrataţi ai azotatului de uranil de unde apoi se pot obţine azotaţi de uranil hidrataţi. Cel mai cunoscut este hexahidratul galben $UO_2(NO_3)_2 6H_2O$ cristalizat din mediu azotic, care se prepară în mod obişnuit prin dizolvarea UO_3 în HNO_3. Uraniul VI formează complecşi trinitraţi cu Cs, Rb avînd forma $Cs[UO_2(NO_3)_3]$ sau tetranitraţi $Cs_2UO_2(NO_3)_4$. Azotatul de uranil formează însă complecşi în fază organică aşa cum s-a întîlnit în procesul extracţiei cu solvenţi. Astfel cel mai cunoscut este cu TBP-ul de formulă $UO_2(NO_3)_2$ 2TBP, sau un alt ester organofosforic neutru ca: fosfinat, fosfonat, fosfinoxid etc. Azotatul formează mulţi alţi compuşi organici solubili într-un solvent organic.

Sulfații uraniului. Existența unui sulfat al U III este destul de nesigură ca urmare a oxidării sale rapide la U IV. Dar U III poate forma cu NH_4 sau Na un complex ca: $NaU(SO_4)_2\, xH_2O$.

Sulfatul hidratat al U IV de formulă $U(SO_4)_2\, 9H_2O$ este întîlnit destul de frecvent dar se mai cunosc și alți sulfați cu 8, 4, 3 și 0,5 molecule H_2O, care se obțin în condiții de concentrații și temperaturi diferite. Ionul SO_4^{2-} poate da naștere unor săruri bazice ca $U(OH)_2SO_4$.

Uraniul VI formează mai multe tipuri de sulfați hidratați dintre care se amintește $UO_2SO_4 2,5H_2O$ care prin încălzire pierde apa treptat pînă la sarea anhidră. Ionul UO_2^{++} cu metalele alcaline dă naștere unor sulfați complecși ca de ex.: $K_2UO_2(SO_4)_2\, 2H_2O$, și $K_4UO_2(SO_4)_3\, 2H_2O$. Sulfații de uranil mai pot forma complecși cu liganzii organici ca dipiridilul sau ortofenantrolina UO_2SO_4 (Phen)xH_2O.

Fosfații de uraniu

Fosfații de U IV se obțin din soluția ionului respectiv cu Na_3PO_4 sau NaH_2PO_4 cînd precipită sub forma hidratată $U(HPO_4)_2\, xH_2O$. U IV formează fosfați complecși de felul $Na_2U(PO_4)_3$ obținuți în topitură la temperatură mare. Pirofosfatul UP_2O_7 se obține pornind de la metafosfat prin încălzire.

Fosfatul de uranil rezultă din introducerea H_3PO_4 în o soluție de acetat de uranil: $(UO_2)_3(PO_4)_2 4H_2O$. Fosfatul acid de forma $UO_2(H_2PO_4)_2 3H_2O$ sau $UO_2HPO_4 4H_2O$ se obțin în condiții de aciditate diferită în prezența H_3PO_4. Fosfatul cu UO_2^{++} și un alt element duce la o serie de săruri complexe.

Carbonații uraniului

Carbonații U IV există sub forma unor săruri duble complexe și se găsesc de asemenea în natură însoțind unele minereuri. Dintre carbonații U VI se amintesc carbonatul anhidru precum și cei hidratați ca: $UO_2CO_3 2,5H_2O$. Mai frecvent întîlnit este însă uraniltricarbonatul complex descris deja în lucrare. Acesta se poate prepara din UO_3 cu $NaHCO_3$ în soluție sau se poate precipita mult mai bine sarea respectivă de amoniu: $(NH_4)_4\,[UO_2(CO_3)_3]$ sau alte specii din această clasă.

Alți compuși ai uraniului

Uraniul VI precipită din soluție nitrică cu $NaIO_3$ ca iodat iar cu KIO_3 se obține sarea dublă $KUO_2(IO_3)_3 3H_2O$.

Uraniul VI se mai poate separa prin cristalizare din soluții perclorice în condiții de concentrație mare cînd rezultă ca perclorat hidratat.

Dintr-o soluție de UCl_4 se prepară în prezența acidului acetic glacial la fierbere un acetat al U IV de structură monoclinică. U VI la rîndul său formează de asemenea un acetat $UO_2(Ac)_2 2H_2O$ care cristalizează din soluție. Acetații de uraniu formează săruri complexe duble cu diverse alte metale, iar cu liganzii organici dau aducți. În ultimul caz se obțin aducți cu dipiridilul, fenantrolina etc.

Oxalații de uraniu sînt de asemenea bine cunoscuți în special cel aparținînd U IV de formulă $U(OX)_2 6H_2O$ avînd culoarea verde, obținut din soluție clorhidrică cu acid oxalic la cald. Prin încălzire trece în dihidrat. În prezența altor elemente se obțin săruri duble ca tetra-oxalații metalelor alcaline de felul $Na_4U(OX)_4 xH_2O$. Uraniul VI din mediu azotic se precipită cu acid oxalic ca: $UO_2(OX) 3H_2O$. Prin încălzire pierde treptat apa pînă cînd rezultă compusul anhidru care se descompune. Ca și în cazul precedent se cunosc o serie de oxalați complecși.

U IV ca și U VI pot da naștere unor combinații cu EDTA de forma $U(EDTA)_4$ respectiv $UO_2(H_2EDTA) H_2O$.

Compușii uraniului cu β-dicetone se prepară pornind de la uraniu în soluția în care se adaugă β-dicetone la un *p*H convenabil. Cu acetil-acetona rezultă compusul $U(AA)_4$ care se prezintă sub două forme structurale α și β. Cu TTA se obține de asemenea un compus solid care precipită din soluție apoasă. Un alt produs preparat cu dibenzoilmetan respectă formula generală UL_4, unde L = ligand. Acești compuși sublimă în vid.

U VI duce la complecși de formulă generală UO_2L_2 pornind de la soluții apoase în care se adaugă ligandul. În prezența amoniacului rezultă aducți.

Hidroxiquinoleina (oxina) folosită în gravimetrie la determinarea uraniului precipită cu U IV un aduct $Uoxi_4Hoxi$. Ionul UO_2^{++} dă naștere unui aduct de forma UO_2oxi_2Hoxi, dar de obicei speciile sînt solvatate adică mai conțin o moleculă de apă (sau altă componentă).

Cupferonul formează cu U IV un compus brun UL_4, precipitat din o soluție slab acidă în care se adaugă ligandul.

Tropolona o α-dicetonă (forma enolică) cu U IV dă naștere unui produs UL_4 (tetrakis) de culoare portocaliu închis. Metalele alcaline în prezența uraniului duc la chelați (pentakis) de formulă $NaUL_5$.

Alcoxizii

Uraniul IV formează o serie de alcoxizi de formulă generală $U(OR)_4$ rezultați din reacția unui alcool cu dietil amida U IV. Aceștia sînt de culoare verde dar se mai cunosc compuși de tipul $U(OR)_5$ de culoare închisă. Uraniul hexavalent dă naștere unor produși similari ca: $UO_2(OR)_2$ rezultat din UO_2Cl_2 și un alcoxid al unui metal alcalin.

Compușii organometalici

O importantă clasă o formează compușii organometalici caracterizați prin legături de tip π, ca grupurile: alil, ciclopentadienil etc. Uraniul IV formează un complex $U(C_3H_5)_4$ de culoare roșie (alil). Obținerea acestora se face pornind de la o halogenură cu un reactiv Grignard (alil).

Tris-ciclopentadienil uraniul ca și tetracis ciclopentadienil se obțin din o ciclopentadienidă și o halogenură de uraniu în mediu neapos.

5.17. CHIMIA ANALITICĂ A URANIULUI

Atomul de uraniu gazos are configurația electronică $5f^36d7s^2$; electronii $5f$ fiind răspunzători în cea mai mare parte de legătura chimică. Numărul de coordinație al uraniului este 8 iar ionul UO_2^{++} are 6 poziții de coordinație necompletate. Gradul de covalență în cazul uraniului este mic. Ușurința cu care uraniul trece din o valență în altă stare de valență a fost mult utilizată în chimia elementului. În procesul de analiză chimică a uraniului intervin mai multe etape care se vor discuta în cele ce urmează.

a) Dizolvarea probei

Aplicarea unui proces de dizolvare este dictată de natura probei precum și de procedeul analitic ce urmează a se folosi. Astfel minereurile se atacă în general cu HNO_3 sau un amestec de $HCl + HNO_3$, $H_2SO_4 + HNO_3$, $HClO_4$ și $H_2SO_4 + HF$. În ultima variantă se elimină SiO_2. În alte cazuri se folosesc topituri iar pentru minereurile care conțin materii organice se face o calcinare prealabilă sau un atac cu $HNO_3 + HClO_4$. Oxizii se dizolvă în 6M HNO_3. Pentru mostrele constituite din solvenți organici conținînd uraniu o digestie cu $HNO_3 + HClO_4$ s-ar părea mai potrivită aplicabilă chiar în prezența TBP sau a altor compuși organofosforici. În cazul uraniului metal cel mai indicat reactiv de atac este HNO_3 care este deosebit de eficace în special la cald. Acidul clorhidric îl poate de asemenea dizolva dar în prezența unui oxidant. Acidul sulfuric atacă metalul destul de lent. Acidul percloric duce la explozii mai ales în prezența șpanului de U metal sau pulbere. Din atacul cu H_3PO_4 sau HF rezultă produse solide. Uraniul metalic se mai dizolvă în amestec de $NaOH + H_2O_2$, cînd se obține un peroxid de uraniu. Aliajele de uraniu se dizolvă într-o varietate de reactivi funcție de natura acestora. Astfel aliajele U-Zr se aduc în soluție cu ajutorul HF sau $HF + HNO_3$ în timp ce U-Al în $HCl + H_2O_2$ sau apă regală. Pentru a preveni precipitarea UF_4 se adaugă $Al(NO_3)_3$. Aliajele din oțel inoxidabil se dizolvă în apă regală, acid percloric la fumegare sau topire cu pirosulfat. După dizolvarea probei uraniul urmează a fi separat chimic de alte elemente care interferează iar alteori este prea diluat pentru a fi supus unor operații chimice. În continuare se face o trecere în revistă a unor metode de separare chimică mai des întîlnite.

b) Separarea și concentrarea uraniului

Metode prin precipitare

În cazul uraniului există cîteva metode specifice de precipitare prin care acesta poate fi separat de multe alte elemente impuritate și totodată concentrat. Precipitarea ca oxalat este obținută cu acid

oxalic în exces la temperaturi scăzute timp de o oră, din mediu puternic acid (peste 3M). În aceste condiţii precipită numai U IV în timp ce U VI rămîne în soluţie. Astfel este posibilă o separare între cele două stări de valenţă. Dar trebuie să se ţină seama că PR, Th, Sc precipită cantitativ. Ionul NO_3^- poate oxida U IV deci prezenţa lui nu este admisă. Pe de altă parte ionii F^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-} deranjează bunul mers al analizei. Precipitarea U IV ca fluorură este obţinută în mediu acid şi este de asemenea o reacţie specifică. În cazul folosirii HF precipită tetrafluorura hidratată iar în prezenţa altor fluoruri (amoniu) se depune o fluorură dublă hidratată. UF_4xH_2O este solubilă în $H_3BO_3 + H_2SO_4$ şi poate fi titrată direct cu bicromat, permanganat etc., fiind la rîndul său o metodă care permite determinarea U IV în prezenţa U VI. Precipitarea ca fosfat este posibilă la un *p*H redus şi desigur ca fosfat dublu la un *p*H ridicat în cazul U VI. Totuşi se constată de către autor că U IV este solubil în mediu de H_3PO_4 4—10 M de unde poate fi precipitat ca UF_4xH_2O.

O reacţie clasică specifică este precipitarea U VI ca peroxid. Iniţial metoda a fost folosită la obţinerea sărurilor de puritate nucleară. Precipitarea se face cu H_2O_2 la *p*H coborît cînd majoritatea elementelor străine rămîn în soluţie cu excepţia Th, Hf, Zr care interferează. Prezenţa Cl^-, SO_4^{2-} sau a altor ioni cu caracter complexant reduc randamentul de precipitare. Procesul are loc în general din mediu azotic (sau acetic). Reactivul de precipitare H_2O_2 se introduce în exces de 100% iar *p*H-ul de lucru este 0,5—3. Operaţia se face la rece. La valori ale *p*H-ului mai mari de 3 pot interfera ionii hidrolizabili. Prezenţa acetatului reduce hidroliza fierului. Uraniul VI formează complecşi foarte stabili şi solubili în soluţiile de carbonat de sodiu, în schimb marea majoritate a celorlalte elemente prezente precipită: Mn, PR, Ni, Ti etc. Din mediu de carbonat U VI poate fi precipitat sub formă de fosfat, o reacţie specifică acestuia.

Uraniul IV precipită de asemenea ca iodat din soluţie de 0,3 M H_2SO_4. Iodatul se poate apoi dizolva în 2 M H_2SO_4 şi se titrează cu reactivii amintiţi stabilindu-i-se pe această cale concentraţia. Cupferonul se foloseşte ca un reactiv specific de precipitare pentru U IV şi VI. Din mediu acid U IV se separă prin precipitare iar U VI rămîne în soluţie dar este necesară prezenţa hidroxilaminei ca reducător. Precipitarea se face din mediu de HCl sau H_2SO_4 1 M. În condiţiile de lucru amintite mai precipită: Fe, Hf, Mo, Zr, Ta, actinidele tetravalente Sn, V. Eliminarea impurităţilor are loc printr-o precipitare prealabilă (mediu acid) cu cupferon cînd U VI rămîne în soluţie. În continuare uraniul este redus la starea de valenţă IV şi precipitat cu cupferon.

Uraniul hexavalent se poate precipita cu oxină (azotat sau clorură) din soluţie acetică 1—2%. Prezenţa F^- sau a oxalatului în concentraţii mari trebuie evitată. Oxina nu este un reactiv specific pentru uraniu şi pentru acest motiv se folosesc reactivii de mascare ca EDTA.

Extracţia cu solvenţi organici

Principiul extracţiei cu solvenţi a fost folosit pe scară largă în chimia uraniului. Prin această metodă, se poate obţine un compus al uraniului de mare puritate respectiv se realizează o separare netă de restul elementelor străine impuritate. Dintre extractanţii folosiţi cu succes la separarea uraniului se amintesc: eterul etilic, metilizobutil-cetona, fosfinoxizii şi în special TBP-ul de care s-a mai discutat. Esterul HDEHP s-a folosit şi el cu rezultate excelente iar TOPO prezintă avantajul eficacităţii la acidităţi mari. Extractanţii cu comportare sinergică (agent de chelare, organosfosforic acid şi un component organo-fosforic neutru) prezintă o eficacitate deosebită. Un exemplu clasic discutat în altă parte este amestecul de HDEHP şi TBP sau TOPO. În afară de extractanţii acizi (cationici) sau neutri se mai folosesc pe scară largă cei anionici adică aminele. Printre reprezentanţii principali ai acestei clase folosiţi în chimia analitică se amintesc: TOA, TLA etc. Ordinea de selectivitate pentru U VI este de la amine primare spre terţiare.

Schimbul ionic

Schimbătorii de ioni (solizi) anionici cît şi cationici au fost utilizaţi pe scară largă la separarea uraniului de alte elemente. U IV este mult mai puternic reţinut pe o răşină cationică decît U VI. Mediul din care se face absorbţia influenţează mult ordinea de reţinere a diverselor elemente. Eluantul joacă rolul hotărîtor. Astfel în cazul reactivilor de complexare, eluţia cu acetat, azotat, fluorură duc la o separare netă a U VI. În cazul complecşilor stabili (chelaţi) ca EDTA, citrat, lactat etc. se realizează separări nete iar *p*H-ul trebuie să fie riguros controlat. Răşinile anionice sînt uneori mai selective şi la rîndul lor sînt folosite la separarea U VI care formează în anumite condiţii anioni sau chiar specii complexe neutre. Desigur se preferă răşinile anionice puternic bazice. Astfel separarea diverşilor ioni în cazul mediului clorhidric, fluorhidric, azotic depinde mult de concentraţia acestora. Pentru a exemplifica; uraniul se absoarbe din mediu de 12 M HCl după care se face o spălare cu acelaşi acid iar eluţia se efectuează cu acid de concentraţie scăzută 0,1 M HCl. Complexul anionic format la acidităţi mari este reţinut de răşină dar la acidităţi mici este distrus iar elementul eluat. Stările de oxidare ca şi variaţia concentraţiei duc la separări nete între diversele elemente prezente. În cazul mediului fluorhidric absorbţia este favorizată de concentraţiile scăzute. În general la toate elementele absorbţia scade cu concentraţia HF. În cazul HNO_3 nu se depăşesc concentraţii de 8 M deoarece răşina este atacată. În ultima alternativă creşterea concentraţiei măreşte sorbţia. Mediul sulfuric se comportă ca şi cel fluorhidric, mărirea acidităţii micşorează sorbţia. În cazul H_3PO_4 pînă la 5 M, sorbţia scade cu concentraţia acidului

atît pentru U VI cît și pentru alte elemente. Coeficientul de distribuție a U VI între 0,03 M — 0,1 M H_3PO_4 este cca 2 000 dar la 10 M $K_d = 1$.

Alte metode de separare pornesc de la adsorbția U VI din mediu de carbonat pe hidroxizi de metale. Mărirea concentrației CO_3^{2-} micșorează adsorbția. Astfel $Fe(OH)_3$ are o comportare de acest gen.

c) **Determinarea uraniului**

Punerea în evidență a uraniului ca element este problema principală care se va discuta în continuare. Reacțiile chimice clasice uneori sînt dubioase, pot interfera cu alte elemente și duc la rezultate eronate. Există totuși unele reacții care pun în evidență neechivocă acest element. Astfel reacția de precipitare a U IV cu HF din mediu acid duce la precipitatul verde caracteristic UF_4 hidratat sau cea cu H_2O_2 care în intervalul de *p*H amintit dă un precipitat de peroxid galben. Cu toate acestea și într-un caz și în altul pot exista interferențe dar lucrînd cu atenție acestea se pot evita. Dintre reactivii organici o reacție caracteristică este cu arsenazo III dar aceasta necesită separarea uraniului de multe alte elemente sau folosirii EDTA-ului ca reactiv de mascare. Complexul obținut este de culoare albastru închis caracteristic. U VI formează și el o colorație brun-închis caracteristică cu hexacianoferat dar și aici sînt necesare o serie de separări cu toate că reacția este foarte sensibilă chiar în prezența Fe III, pînă la o anumită limită. Pentru a-l elimina pe acesta din urmă la concentrații mari este preferabilă reducerea lui.

Reacțiile discutate mai sus sînt calitative dar multe din ele au fost utilizate și în determinări cantitative. În cazul altor proprietăți, ce se vor discuta în cele ce urmează, acestea pot fi folosite atît ca metode calitative cît și cantitative și deci asupra lor se va insista.

Înainte de toate se vor arăta cîteva metode gravimetrice folosite destul de des la determinarea unor cantități mai mari de uraniu. Pentru concentrații scăzute se vor aplica alte procedee mai sensibile. Metodele gravimetrice sînt întotdeauna asociate cu o separare corespunzătoare a uraniului, pentru a se ajunge la un produs pur, pornind de la principiile discutate anterior. Determinarea ca fluorură, deși specifică, nu este practicată cu toate că UF_4xH_2O poate fi calcinat la 800°C cînd rezultă U_3O_8.

Precipitarea U IV ca oxalat din mediu puternic acid cînd este posibilă separarea de U VI care formează un complex stabil solubil se face la zero grade iar produsul separat și uscat la 125—188°C se cîntărește. Precipitarea U IV cu cupferon presupune absența NO_3^- astfel că mediul folosit este 1—2 M HCl sau H_2SO_4. Analiza este deranjată de: Bi, Sb, Hf, Fe, Ta, Ti, V, Zr. În cazul cînd precipitarea s-a făcut cu H_2O_2 cum s-a mai descris produsul obținut UO_3H_2O după separare și uscare este calcinat la forma de U_3O_8 care se cîntărește.

Diversele studii termogravimetrice indică un interval optim de calcinare 800—900°C. Temperaturi mai ridicate duc eventual la UO_2 iar mai coborîte facilitează prezența UO_3. Presiunea atmosferică poate să influențeze mersul calcinării.

Metode volumetrice

Determinarea volumetrică a uraniului este mai precisă decît cea gravimetrică. Concentrațiile care intervin aici sînt de ordinul zecilor sau sutelor de mg. Din această clasă poate cea mai răspîndită metodă se bazează pe principiul titrării într-un proces redox folosind indicatori de culoare. Astfel metoda clasică pornește de la aducerea uraniului la forma U IV și apoi titrarea lui cu un reactiv de oxidare. Reducerea UO_2^{++} din mediu acid se face cu Zn granule dar mai frecvent se întîlnește zincul amalgamat așa-numitul reductor Jones. Acesta se prepară din Zn pur granule, spălat cu H_2SO_4 diluat apoi cu apă. Granulele se acoperă cu soluție 2% $HgCl_2$, se agită zece minute și se decantează. Granulele amalgamate la suprafață se spală cu apă distilată și se introduc într-o coloană de sticlă. Soluția acidă (sulfurică) de UO_2^{++} care nu va conține alte elemente ce pot fi reduse este trecută de cîteva ori prin coloană. Uraniul IV obținut este stabil la aer dar se practică o barbotare cu aer cîteva minute pentru a oxida U III la U IV. Soluția se titrează cu un reactiv de oxidare. Titrarea se poate face cu $KMnO_4$ din mediu acid la cald sau cu o soluție standard de $Ce(SO_4)_2$ în exces care apoi se retitrează după 5 min cu o soluție (titrată) de $FeSO_4$ (Fe^{++} și NH_4^+). Este posibilă și titrarea directă la 50°C în prezență de acid fenilantranilic indicator. Titrarea se mai poate face cu dicromat sau vanadat. Dicromatul este folosit împreună cu acidul difenilaminsulfonic indicator. O variantă mai exactă constă din adăugarea de $FeCl_3$ în exces (oxidarea U IV) și titrarea Fe II cu dicromat. Această metodă este tot atît de exactă ca și titrarea potențiometrică care constă din adăugarea unui exces de dicromat și retitrarea excesului cu soluție de Fe II folosind electrozi Pt-calomel.

Există desigur metode directe de titrare a U VI ca urmare a unui proces de reducere. Astfel Ti III în mediu clorhidric (0,2 M) în prezența tartratului la 60°C poate titra U VI stabilind punctul de echivalență potențiometric. Cromul divalent ca $CrCl_2$ poate fi folosit la titrarea U VI din mediu puternic clorhidric (6M) la cald. În ambele cazuri trebuie acordată atenție reactivilor de titrare care se pot oxida cu ușurință. Evitarea acestei oxidări se face prin păstrarea reactivului în atmosferă de gaz inert.

Coulometria a fost de asemenea aplicată la determinarea uraniului. Pe această cale s-a reușit ca Ti III să fie eliberat cu un randament de 100% pe un catod de mercur. Punctul de echivalență al titrării se stabilește potențiometric. Principiul reducerii directe coulometrice a

U VI pe catod de mercur a fost de asemenea aplicat pe scară mare în vederea obținerii uraniului.

Titrările bazate pe reactivii de precipitare nu par a da rezultate satisfăcătoare, decît în puține cazuri.

Titrările complexometrice nu sînt nici ele răspîndite datorită interferențelor care apar în prezența altor elemente.

Metode bazate pe radioactivitatea naturală a uraniului.

În această categorie intră măsurători bazate pe emisia α, β, γ a izotopilor uraniului sau ai unor descendenți ai lui, căci emisia respectivă este proporțională cu cantitatea de emițător. Desigur geometria de măsurare, matricea în care se află uraniul, densitatea mediului etc. sînt factori de care se va ține seama riguros în măsurătorile exacte. În această clasă se amintesc diversele metode aplicate la determinarea uraniului în minereuri măsurînd radioactivitatea descendenților cu corecțiile de rigoare. Metoda cea mai exactă din această clasă aplicată cu succes pornește de la determinarea emisiei γ a picului de 185 keV caracteristic ^{235}U. Măsurătorile se fac cu contori Ge(Li) de mare rezoluție 1—2 keV asociat cu analizor multicanal. În cazul cînd descendenții uraniului ca ^{226}Ra sînt prezenți atunci este posibilă interferența cu picul de 186 keV al acestuia din urmă. Corecțiile care se fac presupun o închidere ermetică a mostrei pentru a se evita pierderea ^{222}Rn și acumularea descendenților acestuia (timp de cca 40 zile). Cu aceste date și prin intermediul unor etaloane de uraniu corespunzătoare (geometrie, matrice identice) se stabilește concentrația uraniului în mostră. Această metodă permite și stabilirea abundenței izotopice a uraniului deoarece așa cum s-a arătat se determină ^{235}U căci numai el emite radiația care se măsoară. Uraniul se mai poate determina și după emisia α dar în acest caz trebuie luate precauții speciale știind că absorbția în strat este importantă.

Metode bazate pe radioactivitatea indusă

În această categorie se amintește în primul rînd metoda bazată pe iradierea uraniului cu neutroni lenți cînd prin captură radiativă urmată de două dezintegrări β^- se ajunge la ^{239}Pu. Măsurătorile se fac însă după prima dezintegrare β^- cînd rezultă ^{239}Np a cărui spectru γ caracteristic este determinat cu contorul Ge(Li). Metoda este deosebit de sensibilă și totodată specifică căci interferențele sînt excluse. Odată cu proba de iradiat se introduc în aceleași condiții de flux neutronic și etaloanele. Măsurătorile cu contorul se fac la aceeași geometrie pentru probe și etaloane. Dacă este cazul se introduc corecții de timp de măsurare. Dacă proba supusă iradierii cu neutroni lenți este concentrată în uraniu poate să apară fenomenul de ecranare *(screening)* care va duce la o neuniformitate a fluxului de neutroni în probă deoarece absorbția la suprafață va fi prea puternică. În acest caz proba se diluează cu un material care nu va avea o secțiune eficace mare de captură. O rezoluție mai bună se poate obține iradiind proba cu neutroni epitermici cînd

separarea de alte elemente este netă. Introducerea ecranelor de Cd poate uneori îmbunătăţi mult această separare. Prin bombardarea uraniului natural cu neutroni are loc totodată şi procesul fisiunii care a fost discutat şi din care rezultă PF. Separarea completă sau stabilirea cantităţii rezultate din un astfel de izotop pe bază de randament la fisiune permite în final stabilirea abundenţei izotopice a uraniului. Acest lucru se mai poate face mai exact dacă se ia raportul dintre radioactivitatea ^{239}Np şi a unui PF de ex.: după lucrarea lui Bunuş, ^{140}Ba pentru diverse etaloane de uraniu cu abundenţe în ^{235}U diferite şi se trasează o curbă de etalonare. Curba de etalonare (dreaptă) va conţine în ordonată raportul celor două radioactivităţi $^{239}Np/^{140}Ba$ iar în abscisă $^{238}U/^{235}U$. În lucrarea menţionată s-au efectuat separări radiochimice introducîndu-se toate corecţiile necesare. Astăzi separările chimice de mare puritate nu mai sînt necesare deoarece contorii Ge(Li) au rezoluţia mult mai bună (nu şi eficienţa la dimensiuni comparabile) decît contorii cu scintilaţii NaI (Tl). În locul ^{140}Ba se poate alege un alt PF ca: ^{99}Mo, ^{140}La, ^{95}Zr etc.

Tot în această clasă se include şi metoda neutronilor întîrziaţi care a dat rezultate foarte bune la determinarea uraniului. Principiul metodei se bazează pe iradierea probei conţinînd uraniu cu neutroni iar după scoaterea probei de la reactor se determină cu contorii neutronii întîrziaţi care caracterizează fisiunea.

Fluorimetrie

Metodele fluorimetrice de analiză ale uraniului sînt extrem de sensibile şi se bazează pe măsurarea fluorescenţei induse într-un amestec conţinînd proba. Măsurătorile se pot face într-un mediu lichid sau în topitură cînd este prezentă şi NaF. Fluorescenţa este datorită absorbţiei unei radiaţii urmată apoi de reemisia ei ca radiaţie în vizibil. Dacă radiaţia emisă de o lampă cu mercur trece în proba respectivă atunci emisia de fluorescenţă poate fi mărită iar funcţie de intensitatea ei se stabileşte concentraţia prin intermediul unor etaloane corespunzătoare. Această emisie poate fi însă influenţată de diverşi factori. Există elemente care reduc sau sting radiaţia de fluorescenţă şi trebuie să se ţină seama de acest lucru. Domeniul de excitare maxim este 3 650Å iar emisia de fluorescenţă 5 546 Å o caracteristică principală şi specifică la determinarea uraniului. Prezenţa NaF în concentraţie mare asigură specificul acestei comportări numai la uraniu. Timpul de înjumătăţire pentru radiaţia de fluorescenţă emisă în aceste condiţii de o perlă (topitură cu NaF) conţinînd uraniu este de cca 100 μs. Amestecul din topitură conţine $Na_2CO_3 + NaF$ iar reţetele diferă funcţie de avantajul căutat. Elementele care interferă afectînd emisia de fluorescenţă pot fi: Mn, Ni, PR, Pt etc. Acest lucru presupune frecvent efectuarea unei separări a uraniului de obicei prin extracţia cu solvenţi.

Fluorescența X

În fluorescența X ca sursă de radiații se folosește un tub de raze X de Mo sau W. Radiația X de fluorescență a uraniului folosită în măsurători este $L\alpha_1$. Radiația X de fluorescență este analizată cu un cristal de LiF și un goniometru pentru a elimina fondul produs de alte elemente. Măsurătorile se fac cu contori cu scintilații sau proporționali. Aparatura modernă include spectrometre multicanal. Prezența unor elemente străine poate afecta măsurătoarea. Pentru a se evita acest lucru se introduce un standard intern de obiceiu Sr sau etalonarea se face în medii de aceiași matrice. Metoda este foarte sensibilă și a permis determinarea uraniului în acid fosforic sau alte matrici la concentrații de 5 ppm.

O variantă a metodei ar fi absorbția radiațiilor X care este puternic afectată de prezența uraniului element cu *Z* mare. Măsurătorile se fac în soluții pure de uraniu sau trebuie să se țină seama de o concentrație constantă a altor elemente grele eventual prezente.

Spectrometria de masă asociată cu diluție izotopică

Prin spectrometria de masă se poate stabili raportul izotopilor uraniului între ei. Dar spectrometria de masă asociată cu diluția izotopică permite stabilirea concentrației uraniului foarte exact. Principiul metodei este următorul. Se adaugă o cantitate cunoscută din un izotop al uraniului în proba necunoscută în aceeași formă chimică. Se amestecă bine (soluție) apoi se separă pe cale chimică o cantitate de uraniu (necunoscută). Se determină noua abundență izotopică cu ajutorul spectrometrului de masă. Marele avantaj al metodei constă în faptul că uraniul nu trebuie să fie separat complet însă compusul chimic în care se află trebuie să fie pur. Determinarea uraniului s-a efectuat de autor într-o soluție fosforică de strip în care acesta s-a aflat sub forma de U IV la concentrații 1—8 g/l. Trasorul introdus a fost ^{235}U de 93,643% la concentrații de 2,230 mg/ml U ca $UO_2(NO_3)_2 6H_2O$. În acidul fosforic se introduce Fe II la concentrația de 10—20 g/l cînd trasorul este și el redus la U IV și se va afla în aceeași stare chimică, ca și uraniul din probă. Se adaugă HF pentru precipitarea uraniului ca $UF_4 xH_2O$. Acesta se dizolvă în HNO_3 iar noua abundență se determină la spectrometrul de masă. Din rezultatele obținute se deduce imediat concentrația uraniului în probă introducînd concentrațiile și abundențele care intervin. Marele avantaj al metodei constă în faptul că se determină totodată distribuția izotopică a uraniului.

În alte variante se preferă utilizarea ^{233}U ca trasor adică a unui izotop care nu se află în probă.

Metode polarografice

Uraniul hexavalent se reduce destul de ușor astfel că el poate fi determinat în prezența altor elemente iar alegerea potrivită a unor medii de lucru duce la variația potențialelor de reducere și de aici eliminarea interferențelor. În aceste condiții chiar cantități foarte mici de uraniu pot fi determinate. În procesul reducerii polarografice U VI trece prin toate treptele pînă la U III iar acesta la uraniu respectiv la amalgam de uraniu. Reducerea de la U V la U IV se face cu ruperea legăturii oxigenului. Domeniul de aciditate joacă un rol important. Există diverse metode care folosesc fie medii de lucru organice fie anorganice. În primul caz agenții de complexare joacă un rol primordial deplasînd potențialele de semiundă a reducerii uraniului față de cele ale altor elemente. Mediile anorganice au fost de multe ori utile dar nu întotdeauna se obțin separări nete de alte elemente.

Spectrofotocolorimetria

Metodele spectrofotocolorimetrice joacă un rol important în cazul analizelor microcantităților de uraniu. Uraniul formează diverși compuși de culoare cu spectru caracteristic cu o serie de reactivi organici, comportare de care s-a profitat pentru a-l analiza chimic. U IV este caracterizat prin două picuri la 625 și 675 nm vizibil în medii acide anorganice ca H_3PO_4, HCl, H_2SO_4 iar U VI trei picuri în jurul lui 420—450 nm mai ales din mediu de HNO_3 dar observabil și în alte medii la concentrații de ordinul g/l. În prezența reactivilor de culoare sensibilitatea crește enorm. Astfel reacția cu arsenazo III este des folosită și permite determinarea spectrofotocolorimetrică atît a U VI cît și a U IV mai ales la diluții de ordinul ppm. Dintre elementele care interferează în mod serios se amintesc PR și Th. Complexul cu arsenazo III este stabil chiar în mediu acid (H_3PO_4) dar de fapt este tamponat de însăși reactivul de culoare (mediu tampon). Alți reactivi sensibili folosiți la determinarea uraniului sînt PAN și dibenzoilmetanul. Avantajul ultimului este că se poate introduce direct în faza organică unde s-a extras U VI.

Complexul cu tiocianat al U IV este mai rar folosit din cauza interferențelor. Metoda cu peroxid se aplică atît în mediu acid cît și alcalin cînd U VI dă un complex de culoare. Interferențele cu elementele străine se pot elimina prin introducerea unor artificii.

În cele descrise anterior s-a insistat asupra principiilor metodelor de determinare a uraniului aplicate la scară industrială. Tot atît de importantă ca și determinarea uraniului este și stabilirea impurităților existente în urme în uraniul sau compușii săi care se folosesc în energetica nucleară. În prezent există metode deosebit de sensibile care

permit efectuarea unor astfel de analize. Aplicarea unei metode sau a alteia necesită frecvent efectuarea de separări chimice pentru a elimina matricea de uraniu și a concentra astfel o fracțiune care conține impurități. Astfel impuritățile se pot determina direct cu spectrometria de masă (scînteiere) cu dublă focalizare destul de precis. Alteori se aplică metoda analizei prin activare cu neutroni sau altă sursă de radiații dar aici trebuie să se țină seama de contribuția PF care rezultă și ele în timpul iradierii cu neutroni. Și în acest caz separări chimice laborioase pot da rezultate bune, în general se folosește extracția cu solvenți sau schimbul ionic. Separarea se poate aplica chiar înaintea iradierii cînd se urmărește eliminarea uraniului care interferează. Metoda analizei prin activare este deosebit de sensibilă căci izotopii obținuți sînt radioactivi iar emisia lor gamma poate fi ușor determinată și selectată pe energii cu ajutorul contorilor Ge(Li) asociați cu analizoare multicanal. Contorii se pot calibra în diverse moduri astfel că se poate ajunge la rezultate cantitative.

Fluorescența X a fost și ea aplicată în acest scop cu o prealabilă separare a uraniului.

Desigur metodele aplicate sînt multiple și diferă de la caz la caz funcție de proba de analizat.

5.18. REACTORUL NUCLEAR

Odată cu descoperirea fisiunii nucleare în 1938 (Hahn-Strassman) s-a mai pus în evidență faptul că din fiecare proces rezultă mai mulți neutroni. Dacă un neutron este suficient pentru a declanșa procesul înseamnă că este posibilă obținerea reacțiilor în lanț adică a reutiliza neutronii rezultați pentru inițierea altor fisiuni. Studii intense au fost efectuate în SUA în timpul celui de al doilea război mondial culminînd cu obținerea reacției în lanț controlate în reactorul construit la Chicago de Fermi (1942). Puțin timp mai tîrziu (1945) după eforturi uriașe a fost posibilă experimentarea primei bombe atomice în New Mexico, un alt aspect al reacției în lanț care acum va fi necontrolată. Într-o astfel de reacție o energie enormă se degajă într-un interval de timp foarte scurt, a cărei efecte distrugătoare sînt astăzi bine cunoscute.

De atunci și pînă astăzi tehnologia reactorilor nucleari a cunoscut o perfecționare neîntreruptă. Numărul ca și diversitatea lor a crescut mult. Combustibilul nuclear folosit în reactori se bazează pe cei trei nuclizi deja amintiți în ordinea importanței lor actuale: ^{235}U, ^{239}Pu și ^{233}U. Dacă primul însoțește întotdeauna ^{238}U în natură la o concentrație de 0,725%, celelalte două rezultă în reactorii nucleari în urma unor reacții de captură a neutronului lent de către ^{238}U respectiv ^{232}Th și o serie de dezitengrări β^- succesive.

În procesul fisiunii ^{235}U rezultă în medie 2,4 neutroni pentru fiecare act și pentru a-i refolosi în reacții similare trebuie să se țină seama de o serie de factori care intervin. Secțiunea eficace σ_f la fisiunea cu neutroni termici $\sigma_f = 550$ b iar cu neutroni rapizi 1,44 b. O parte din neutronii produși la fisiune sînt pierduți prin captură radiativă ca în procesele de obținere a ^{239}Pu sau ^{233}U dar $\sigma_f > \sigma_{(n,\gamma)}$. Odată atinsă masa critică în cazul ^{235}U pur fisiunea se propagă în lanț iar pierderile de neutroni prin captură radiativă sau în exterior sînt compensate iar reacția va fi de tip exploziv. (principiul bombei). Energia eliberată pentru fiecare act de fisiune este de 200 MeV iar pentru exemplul de mai sus este ușor de calculat valoarea ei enormă cu o mare putere distructivă. O astfel de explozie clasică ar corespunde la energia eliberată de 20 ktone TNT. Desigur astăzi în urma perfecționărilor aduse se poate vorbi de valori mult mai mari.

Din cele discutate pînă acuma se poate ajunge la concluzia că reacția în lanț se va propaga numai în anumite condiții. Notînd cu k raportul fisiunilor produse de o generație de neutroni la numărul de fisiuni care au produs acești neutroni atunci, reacția în lanț are loc pentru $k>1$. Inițierea fisiunii necesită un neutron. În cazul lui $k = 1$ s-a atins valoarea critică adică masa de material fisionabil va permite ca reacția în lanț să se propage. Pentru $k<1$, valoarea subcritică, reacția în lanț nu se va produce. Valoarea $k - 1$ indică factorul de creștere de la o generație la alta pentru un volum supercritic. Între două generații creșterea neutronilor devine $n(k - 1)$ la un timp τ. Timpul final este t. Suma creșterii numărului de neutroni pentru toate generațiile este dată de relația:

$$n_t = \int_0^t n(k-1)\, dt/\tau = n_0 \exp \cdot [(k-1)\, t/\tau]$$

unde n_0 este numărul de neutroni la $t = 0$. Reactivitatea masei va fi:

$$n_t/n_0 = \exp \frac{(k-1)\, t}{\tau} \qquad (152)$$

Uraniul natural conține însă o cantitate redusă din ^{235}U comparabil cu ^{238}U. Ultimul nu este însă fisionabil cu neutronii lenți și totodată prezintă o serie de rezonanțe pentru neutronii epitermici la reacții (n, γ). Mare parte din neutroni suferă captură fără să producă fisiune în ^{238}U și atunci $k \ll 1$ iar reacția în lanț nu poate avea loc. ^{238}U fisionează numai cu neutronii rapizi, pragul de reacție fiind 1 MeV. Spectrul neutronilor rezultați la fisiune este continuu și numai o parte din aceștia au energii suficiente pentru producerea fisiunii ^{238}U. Difuzia neelastică în mediu contribuie la reducerea energiei neutronilor, micșorîndu-le probabilitatea de a produce fisiune în ^{238}U. Datorită rezonanțelor mari în domeniul energetic amintit, ca și abundenței ^{238}U, cea mai mare parte din neutronii de la fisiunea ^{235}U sînt pierduți. La energii sub 1 eV

este totuşi favorizată fisiunea ^{235}U chiar în uraniu natural, în acest domeniu $\sigma_f/\sigma_{(n,\gamma)} = 5,5$. Pentru a învinge toate aceste dificultăţi uraniul se introduce sub forme diferite ca: plăci, bare, aranjate sub anumite geometrii înconjurate de un moderator al cărui rol este de a încetini neutronii la energii termice. În aceste condiţii $\sigma_{(n,\gamma)}$ a ^{238}U este de numai 2,8 b faţă de σ_f a ^{235}U care este 550 b. În acelaşi timp $\sigma_{(n,\gamma)}$ pentru ^{235}U este de cca 100 b dar cu toate acestea predomină fisiunea. În ce priveşte apa H_2O folosită ca moderator prezintă dezavantajul unui $\sigma_{(n,\gamma)}$ a hidrogenului uşor de 0,33 b pentru neutronii termici. Pentru reactorii care folosesc uraniul natural, H_2O consumă o mare parte din neutroni, reacţia în lanţ fiind oprită. Dacă însă se introduce în reactor uraniu îmbogăţit atunci reacţia în lanţ este menţinută chiar şi cu H_2O. Pentru uraniul natural singurii moderatori care permit reacţia în lanţ sînt apa grea D_2O şi grafitul. Dimensiunile şi geometria combustibilului nuclear sînt calculate de aşa manieră încît neutronii produşi să poată scăpa în moderator la energii mari, cînd captura prin rezonanţă în ^{238}U este improbabilă. În moderator neutronii urmează să fie încetiniţi la energii situate sub acelea de rezonanţă, înainte de a intra în alt element combustibil. Pe de altă parte se ţine seama de energia mare degajată la fisiune sub formă de căldură care trebuie îndepărtată. În practică neutronii se mai pot pierde prin captură în materialele care protejează uraniul. Nu trebuie uitat că uraniul este foarte reactiv din punct de vedere chimic deci el este protejat printr-o manta (teacă etc.) construită dintr-un metal care are o secţiune eficace de captură cît mai mică dar totodată prezintă proprietăţi potrivite cu mediul în care se află (rezistenţă la coroziune, la radiaţii etc.). Teaca sau mantaua protectoare pe de altă parte nu permite ca PF să părăsească bara de uraniu evitînd astfel contaminarea reactorului şi a mediului ambiant. Metalele cu secţiune eficace redusă folosite în acest scop sînt: Al, aliaje Al-Mg, magnox, Zr, zircalloy etc. Ca fluid de răcire se poate folosi apa sau un gaz sub presiune (CO_2, He). În general materialele structurale nu trebuie să conţină urme de elemente cu secţiuni de captură mari ca: B, Cd, PR etc. care micşorează simţitor valoarea lui k.

În afară de cele discutate pînă acum neutronii se mai pierd şi prin suprafaţa reactorului. O parte din aceste scăpări pot fi reduse prin folosirea unui reflector de grafit, Be, sau chiar apă, care înconjură reactorul, reflectînd o parte din neutroni şi menţinîndu-i astfel în interior. Desigur pierderile nu pot fi complet evitate decît într-un reactor ideal infinit, dar în orice reactor se calculează o mărime critică $k = 1$. Într-un reactor cu uraniu natural, dimensiunile (cantitatea de combustibil) sînt mai mari dacă se foloseşte ca moderator grafitul comparabil cu D_2O. Reactorii cu un combustibil îmbogăţit au dimensiuni mai reduse. Orice reactor mai este prevăzut cu o protecţie exterioară din beton şi oţel pentru a reduce doza de radiaţii şi a nu expune personalul de deservire la efectele nocive ale radiaţiilor.

În procesul fisiunii se produc în medie ν neutroni pentru un atom de ^{235}U iar η este numărul mediu de neutroni produși de neutronul termic absorbit în combustibilul de $^{235}U + {}^{238}U$. Astfel $\eta < \nu$ deoarece o parte din neutroni se absorb fără a produce fisiune și deci η va fi:

$$\eta = \frac{\nu\sigma_{f(^{235}U)}}{\sigma_{f(^{235}U)} + \sigma_{c(^{235}U)} + {}^{238}U/{}^{235}U\sigma_{c(^{238}U)}} \tag{153}$$

Pentru uraniul natural $\eta = 1{,}3$ iar pe măsură ce îmbogățirea lui crește valoarea lui η urmează aceeași tendință. Probabilitatea ca un neutron să scape de captura prin rezonanță este P și este dependentă de dimensiunile elementelor combustibile ca și de distanța dintre ele. $P\eta$ este numărul de neutroni termici rezultați per neutron absorbit inițial. O parte din neutronii termici se pierd prin captură în materialele existente în reactor (moderator, fluid de răcire etc.) Fracțiunea care nu a fost absorbită f este denumită factor de utilizare termică. Dar f la rîndul său depinde de dimensiunile barelor combustibile ca și de distanța între ele, însă într-o manieră inversă lui P. Între P și f se va căuta obținerea unei valori optimizate. În aceste condiții valoarea maximă a lui k este $P\cdot\eta f$ dar în realitate trebuie să se țină seama că o parte din neutronii rapizi rezultați pot provoca fisiunea ^{238}U. Fisiunea acestuia va aduce o contribuție pozitivă la bilanțul de neutroni, deci k va fi mai mare cu o corecție ε care de obicei este 1,03. Pentru un reactor de dimensiuni infinite k_∞ este:

$$k_\infty = P\cdot\eta f\varepsilon \tag{154}$$

În cazul reactorilor cu uraniu natural moderați cu apă grea k_∞ este în general 1,2 și deci reacția în lanț decurge cu ușurință. Un reactor real are dimensiuni mai mici. Funcționarea lui în regim uniform presupune o valoare a lui $k = 1$. Controlul lui k se face prin intermediul unor bare de reglare constituite din elemente care au secțiune eficace de captură mare pentru neutroni ca: oțel cu bor, cadmiu, hafniu etc. Astfel dacă k devine mai mare ca unitatea, automat se introduc barele de reglare care vor micșora fluxul de neutroni. În cazul în care pe moment $k < 1$ barele vor fi scoase treptat pînă la atingerea valorii $k = 1$. Acest lucru presupune o rezervă supraunitară pentru k. Oricît de rapidă ar fi introducerea barelor de control acestea n-ar putea împiedica catastrofa explozivă în eventualitatea lui $k > 1$ dacă n-ar fi prezenți neutronii întîrziați, care formează cca 1% din neutronii de la fisiune. Datorită lor reacția în lanț crește lent iar controlul se poate face prin introducerea barelor.

Fluxurile neutronice pot varia funcție de puterea reactorilor și pot atinge valori de 10^{15} n/cm^{2}s la puteri de sute MW. Reactorii sînt prevăzuți în zona centrală cu canale în care se introduc mostrele ce urmează a fi iradiate în vederea obținerii izotopilor radioactivi. O parte

din canale se află în zonele în care neutronii sînt termalizaţi. Reactorii nucleari pot fi utilizaţi în scopuri diferite: la producţia de izotopi, cercetare, putere, obţinerea ^{239}Pu. În ce priveşte clasificarea lor aceasta se poate face după: tipul combustibilului, moderator, destinaţia reactorului, distribuţia combustibilului, agentul de răcire, energia neutronilor care produc fisiunea etc.

În cele ce urmează se vor descrie cîteva tipuri de reactori atît de cercetare cît şi de putere, ultimii fiind folosiţi în centrale nucleare pentru producerea energiei electrice.

a) **Reactori de cercetare**

Reactor cu combustibil uraniu natural-moderator grafit

Acest reactor are o valoare istorică deoarece Fermi în 1942 a construit unul similar. Astăzi reactorii din această clasă au fost mult îmbunătățiți iar puterea lor a crescut enorm. Un astfel de reactor are η 1,3 iar ε 1,03—1,05. Combustibilul este format din cartușe de uraniu natural introdus în găuri echidistanțate practicate în blocuri de grafit folosit moderator. Uraniul este protejat în tecile de Al iar canalele pătrund de la un cap la altul al sistemului astfel că pe o parte se introduce combustibilul nou iar pe cealaltă este eliminată cantitatea de combustibil epuizat echivalentă. În jurul canalelor combustibilului se insuflă un gaz de răcire (CO_2) care după ce preia căldura degajată o poate ceda unui schimbător de căldură cu circuit de apă, eventual generator de abur. Controlul funcționării reactorului se face cu bare verticale și orizontale de oțel cu bor sau cadmiu. În blocul de grafit sînt practicate și alte canale în care se pot introduce probe pentru a fi iradiate cu neutroni. În Anglia și Franța s-au construit inițial reactori de putere asemănători celui descris aici.

Reactor eterogen folosind combustibil uraniu îmbogățit iar moderator apa ușoară (H_2O)

În alternativa folosirii apei H_2O ca moderator este necesară prezența uraniului îmbogățit. Fluxul de neutroni este mai intens și astfel de reactori sînt foarte utili în cercetări privind efectele rezultate în materiale iradiate. Un reactor de acest gen construit în SUA (MTR: *Material Testing Reactor*) conține uraniu ca aliaj U-Al într-un sandwich alternînd cu foi de Al. Între plăci se lasă un spațiu liber prin care circulă apa care totodată este și agent de răcire. Un reactor din această clasă conține 3 kg ^{235}U și are dimensiuni reduse datorită eficacității apei ca moderator. Pentru uraniu puternic îmbogățit absorbția neutronilor în regiunile de rezonanță ale ^{238}U este mult redusă ca și dimensiunile reactorului în

schimb se va obţine un flux de neutroni mai intens. În această alternativă pierderile de neutroni ca urmare a volumului redus sînt mari şi pentru a fi evitate se introduce un reflector de neutroni. În volumul reflectorului se obţin fluxuri mari de neutroni termici. Un reactor din această clasă este cel de tip *swimming pool* adică are forma unui bazin cu apă în care se introduc în partea centrală barele de uraniu îmbogăţit. Apa uşoară este moderator, răcitor şi reflector, fiind totodată şi ecran protector contra radiaţiilor emise. Controlul dispozitivelor interioare se face cu ochiul liber. Reglarea funcţionării reactorului se face cu bare de Cd sau oţel cu B. Dacă H_2O este înlocuită cu apă grea D_2O economia de neutroni este îmbunătăţită şi atunci se poate introduce uraniu natural drept combustibil nuclear.

Reactor omogen

Într-un reactor omogen uraniul se află dizolvat în soluţie apoasă ca azotat sau mai frecvent ca sulfat de uranil mai solubil. Sulful are o secţiune eficace mai mică decît azotul. Masa critică se poate stabili cu uşurinţă pentru geometria optimă aleasă sfera (suprafaţă/volum = = minim). Masa critică minimă se stabileşte în prezenţa BeO reflector. Căldura degajată va putea fi eventual preluată de un schimbător de căldură printr-un circuit secundar de apă. Îndepărtarea PF se va putea face continuu pe cale chimică direct din mediu. Reflectorul de BeO s-a înlocuit cu grafit ţinînd seama de reacţia fotonucleară $^{9}Be(\gamma, n)^{8}Be$ din care rezultă neutroni care interferează în controlul reactorului. Masa critică a unui reactor de 45 kW este de 777 g sau ţinînd seama de coeficientul negativ de temperatură se ia 870 g ^{235}U. Acesta poate fi îmbogăţit la 90% ^{235}U. Coeficientul negativ de temperatură asigură funcţionarea normală căci într-o eventuală lipsă de control, temperatura urcă iar densitatea apei (moderatorului) scade şi deci şi eficacitatea moderării. Procesul fisiunii este astfel încetinit şi totul revine la normal căci temperatura scade, densitatea ca şi moderarea creşte, şi totodată va creşte şi numărul reacţiilor în lanţ.

b) **Reactori energetici**

Centralele nucleare care produc energie termică sau mai ales electrică s-au înmulţit simţitor ca urmare a creşterii preţului combustibililor clasici. Pe de altă parte, în prezent energia electrică de origine nucleară a ajuns să fie competitivă cu cea produsă prin mijloacele clasice explicînd în acest fel interesul mare acordat primei surse. În Anglia energia electrică de origine nucleară este produsă la un cost mai scăzut nu numai comparativ cu cea rezultată în centralele electrice bazate pe combustibilul

lichid ci chiar și față de cele care folosesc cărbune. Același lucru este valabil și în alte țări (Canada, Franța).

S-a amintit deja de reactorii eterogeni care folosesc uraniul natural combustibil și grafitul moderator. Există astăzi centrale nucleare pe același principiu dar în unele uraniul natural a fost înlocuit cu cel slab îmbogățit, moderatorul este același iar ca fluid de răcire se folosește CO_2 sub presiune sau He. Aceste centrale sînt răspîndite în Anglia (AGR) și Franța. Anglia a dezvoltat un vast program cu acest tip de reactor. În centralele nucleare engleze tipul perfecționat de reactor nuclear AGR *(Advanced Gas cooled Reactor)* este construit la puteri de 600 sau 1 200 MW(e). Combustibilul este constituit din peleți UO_2 ușor îmbogățit, protejat în oțel inox introdus în mănunchiuri de 36 în ansamble de grafit. Temperatura atinsă în combustibil (care rezistă la 2 800°C) este de sub 1 600°C. Ansamblele combustibile sînt introduse în grafit izotropic deosebit de rezistent, folosit moderator. Viața centralei este socotită la 30 ani iar grafitul moderator este calculat să nu fie schimbat în această perioadă. Răcirea moderatorului cît și a combustibilului se face cu CO_2 sub presiune (30—40 kg/cm^2) care preia căldura rezultată la fisiune. Temperatura CO_2 de 700°C permite ca în circuitul secundar să se obțină abur în condiții de supraîncălzire astfel că randamentul termic al instalației este de 42%. Aburul care intră în turbină are 565°C și este inactiv. Reactorul este deosebit de sigur în funcționare, chiar în cazul cînd datorită unor defecțiuni în circuitul de răcire (pierderea presiunii CO_2) atît UO_2 cît și oțelul inoxidabil din tecile protectoare rezistă la supraîncălziri iar grafitul prezintă avantajul că poate prelua cantități apreciabile de căldură (capacitate mare de înmagazinare a căldurii). În prezent centralele nucleare engleze produc energie electrică la un preț mult sub cel rezultat în cele convenționale cu combustibil lichid sau solid. Reactorii AGR sînt versiunea îmbunătățită a unui tip de reactor inițial folosit în Anglia în care însă combustibilul nuclear era uraniu natural (metal) în teci de magnox, moderator grafit răcit cu CO_2.

Astăzi însă reactorii de putere există și sub alte tipuri.

Reactori de putere, uraniul natural combustibil — apa grea D_2O moderator

Tipul cel mai răspîndit din această clasă este reactorul CANDU-PHWR *(Canada Deuterium Uranium-Pressurised Heavy Water Reactor)*. Combustibilul folosit este uraniul natural (UO_2) iar moderator și fluid de răcire apa grea (D_2O). Primii reactori de putere de acest tip s-au construit în Canada Ontario Hydro 22,5 MW(e) în 1962 urmat de centrala de la Douglas Point (1967) de 208 MW(e). În continuare s-a construit prima mare centrală Pickering A (Ontario Hydro) constituită

din 4 reactori cu un total 2 056 MW(e) care pînă în 1973 a fost cea mai mare din lume. În continuare se vor construi şi alte centrale cu capacităţi mai mari (Bruce A, Gentilly 2, Pickering B) deoarece acest tip s-a dovedit deosebit de robust şi eficient într-o perioadă de timp destul de lungă.

Un reactor din această clasă este constituit din vasul (calandria) în care orizontal se introduc tuburi de presiune al căror număr dictează puterea lui. Tuburile de presiune sînt înconjurate de apa grea moderator. Un tub de presiune este fixat în tubul calandriei (între ele gaz). Acestea sînt fixate la capete în calandria. În tubul de presiune se introduc mănunchiuri de tubuşoare din aliaj de Zr în care se află combustibilul nuclear sub formă de pelete de UO_2. Tubuşoarele sînt sudate la capete pe o placă perforată formînd deci un mănunchi. Mănunchiurile se introduc în tubul de presiune unul lîngă altul cu o maşină specială de încărcare (descărcare) situată la ambele capete. La un capăt se face încărcarea cu combustibil nou iar la celălalt capăt cu o maşină similară se descarcă (în timpul funcţionării) mănunchiul combustibil epuizat. În tubul de presiune, printre tubuşoarele mănunchiurilor combustibile circulă apa grea de răcire sub presiune împinsă de pompă. Apa sub presiune preia căldura eliberată în procesul fisiunii şi părăseşte tubul pe la celălalt capăt, trece la un schimbător de căldură (în total există 4 bucăţi) unde cedează căldura unui circuit de apă uşoară (H_2O) care va fi sursa de abur ce alimentează turbina. Circuitul primar de apă grea trece la pompă şi este împinsă printr-un tub de presiune superior al reactorului în sens invers, la celălalt schimbător de căldură ş.a.m.d. Acesta este circuitul de răcire primar al apei grele sub presiune. Între tuburile calandriei se află moderatorul apa grea care se menţine la o temperatură riguros controlată de 70°C prin recirculare în exterior unde trece printr-un schimbător de căldură.

Revenind la circuitul de răcire sub presiune (fig. 5.33), apa grea sub presiune are peste 300°C la intrare în schimbător iar la ieşire sub această temperatură. Funcţie de numărul de tuburi sub presiune respectiv de cantitatea de combustibil nuclear UO_2 se defineşte puterea reactorului. Un reactor de cca 600 MW(e) are o încărcătură de uraniu natural de peste 90 t iar gradul de ardere este de ordinul 7000—7500 MWd/t U. Controlul funcţionării reactorului se face după fluxul de neutroni, măsurători de putere, şi se controlează radioactivitatea. Toate datele şi controlul se fac prin computer. Controlul reactivităţii şi fluxului se fac printr-un număr de compartimente de absorbţie în care se află H_2O la nivel variabil (presiune cu He). Desigur există dispozitive de control mecanice care se pot introduce lent sau brusc fiind utile la oprirea reactorului. În reactor se mai introduc un număr de bare de ajustare a fluxului de neutroni. În moderator se mai poate solubiliza o cantitate de bor cînd se află combustibil în exces (proaspăt) sau gadoliniu cînd xenonul nu s-a acumulat la echilibru. Gadoliniul sau borul

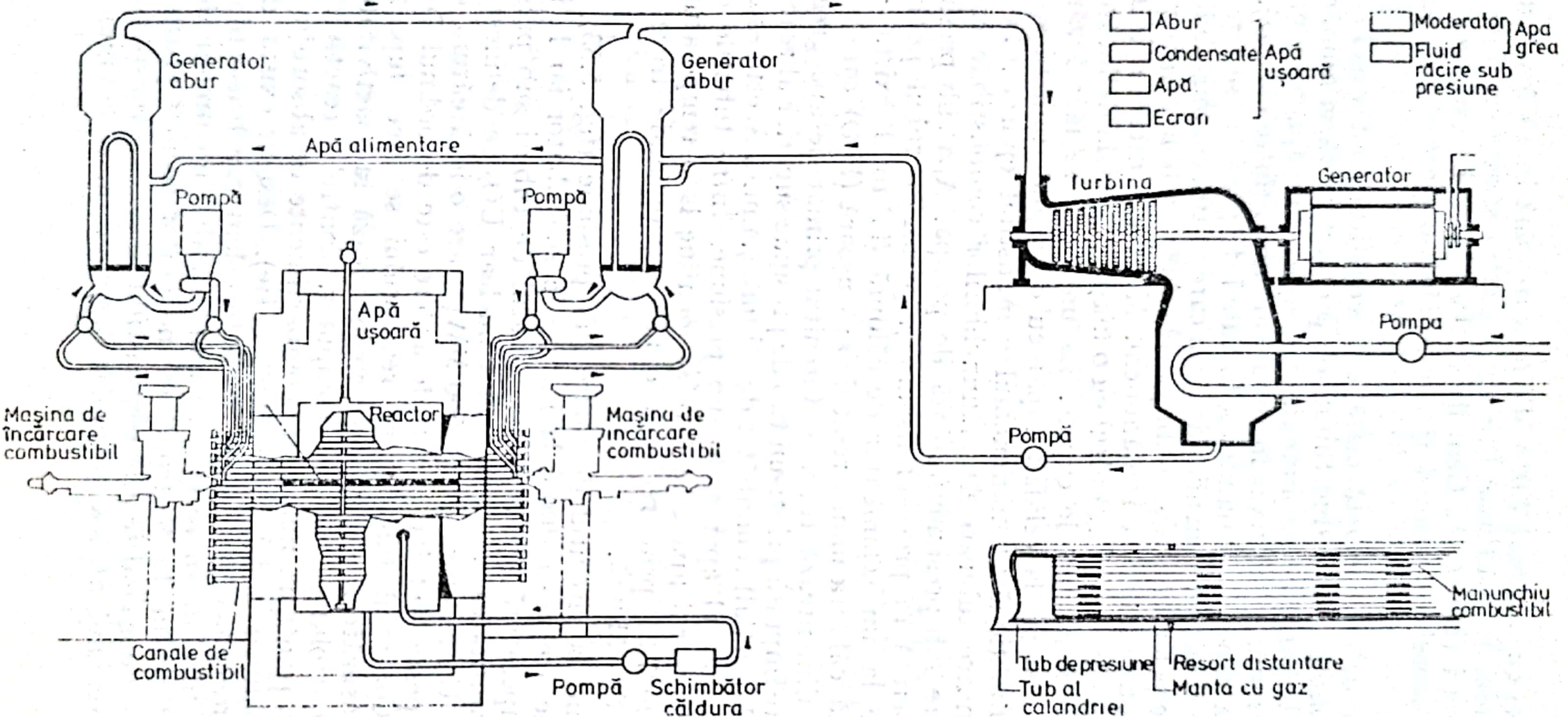


Fig. 5.33. Reactor CANDU-PHWR.

absorb puternic neutronii lenți iar îndepărtarea lor din mediu se face prin schimb ionic în exterior.

Orice defecțiune, scăpări prin mănunchiurile de combustibil sînt semnalizate iar combustibilul deteriorat este evacuat pe la capăt cu mașina de încărcare/descărcare iar la celălalt capăt (în timpul funcționării) o mașină similară introduce combustibil nou. Combustibilul evacuat este eliminat printr-un canal cu apă la un bazin de depozitare (protecție cu apă). Mașinile de încărcare/descărcare funcționează deci în ambele sensuri. În cazul căderilor de curent, D_2O de răcire circulă prin convecție iar pentru moderator există un sistem de avarie prevăzut cu motor Diesel-grup generator care intră în funcțiune automat pentru a menține constantă temperatura prin pompare la schimbătorul de căldură. În jurul reactorului există un ecran biologic de protecție de H_2O. Clădirea care cuprinde reactorul, pompele și schimbătoarele de căldură denumită *„containment"* prezintă siguranța că în cazul, extrem de puțin probabil, cînd ar avea loc o explozie (conductă de abur, de presiune) cu eliberare de energie și radioactivitate, acestea să rămînă în interior. Automat totul este stropit cu apă (condensarea aburului) dintr-un bazin situat în tavanul cu bolți duble, iar clădirea este perfect etanșă. Închiderile se fac automat.

Reactorul funcționează cu combustibil nuclear *„once through"* proaspăt iar plutoniul produs nu se recirculă. Dacă însă prețul uraniului ar crește simțitor, reactorul descris se pretează introducerii ciclului Th/^{233}U.

Reactori de putere de tip PWR

Acest tip de reactor *(Pressurised Water Reactor)* este astăzi răspîndit foarte mult, prezentînd siguranță în funcționare. Unul dintre prototipurile construite este acela din SUA la Shippingport. Reactorul de acest tip folosește uraniu îmbogățit, eterogen distribuit în moderatorul de apă ușoară H_2O. Fluidul de răcire este tot apă ușoară dar sub presiune. Reactorul propriu-zis este constituit dintr-un recipient care permite funcționarea lui sub presiune. Puterea unui reactor din această clasă poate depăși 800 MW(e).

Într-un reactor de tip PWR combustibilul este dispus sub o geometrie care prezintă o mare suprafață pentru a se permite o eficacitate mare de transmitere a căldurii fluidului de răcire. În un astfel de reactor există un ansamblu de două geometrii privind distribuția combustibilului. În zona centrală se află dispus un combustibil de tip placă cu spațiu între ele pentru transfer termic. Un ansamblu manta conține uraniul natural sub formă de UO_2 peleți introduși în bare distribuite în mănunchiuri. Tecile protectoare sînt construite din zircalloy.

Ansamblul central conține de asemenea zircalloy iar combustibilul este un aliaj U—Zr. În fig. 5.34 se dă o secțiune prin ansamblul combustibil.

UO_2 peleți prezintă avantajele bine cunoscute ca posibilitatea utilizării unei temperaturi ridicate, densitatea mare în uraniu etc. Mantaua exterioară de uraniu natural, material fertil, va duce la ^{239}Pu care va

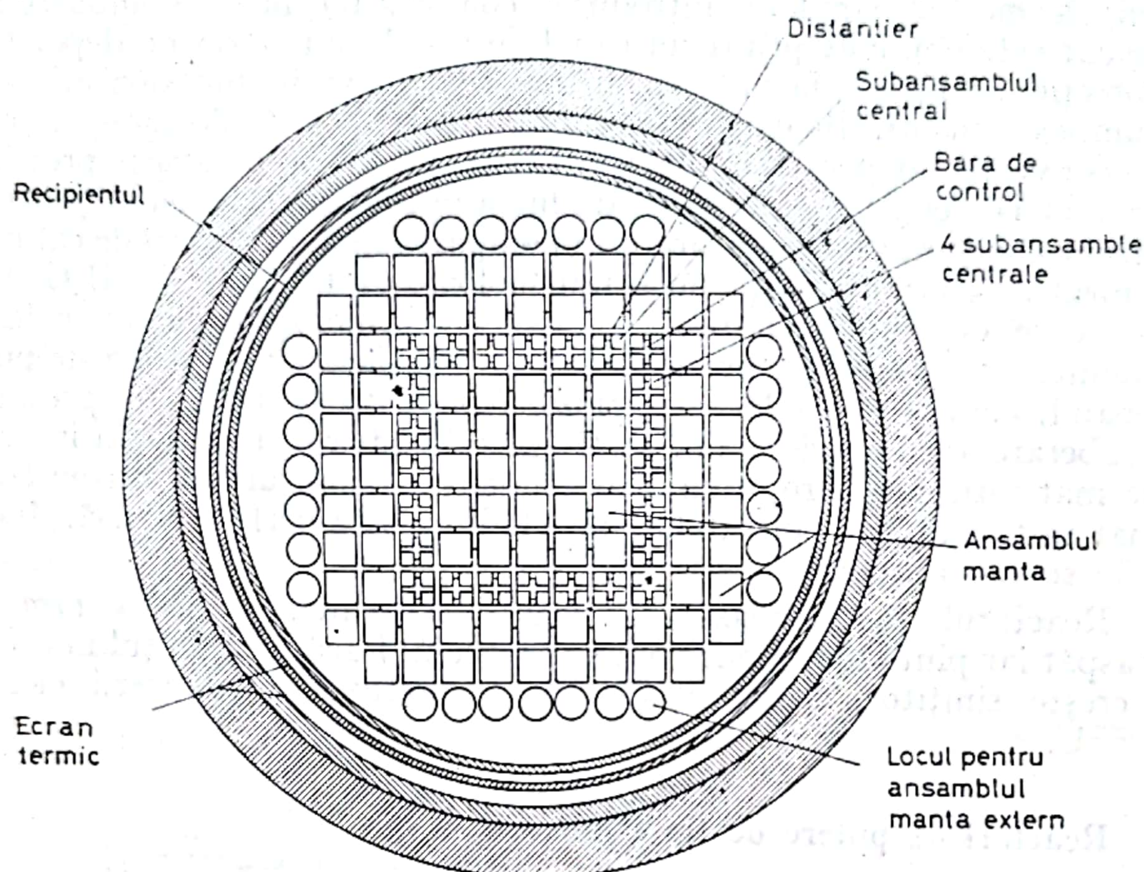


Fig. 5.34. Reactor PWR.

participa și el la fisiune. Se presupune că energia provine atît de la fisiunea ^{235}U, ^{239}Pu cît și cca 8% din fisiunea cu neutroni rapizi a ^{238}U. Uraniul îmbogățit situat în zona centrală conține masa critică iar raportul mare suprafață/volum permite pierderi mari de neutroni. Ansamblele de uraniu natural din manta sînt subcritice iar aici are loc conversia ^{238}U. În ansamblul subcritic se atinge un grad de ardere apreciabil. Ca urmare a acestui aranjament se remarcă o neomogenitate în fluxul de neutroni și de asemenea o încălzire neuniformă a structurii. Barele de control sînt acționate în așa fel pentru a reduce fluxul de neutroni în zonele de densitate mare. Din ciclul lui Carnot se știe că este preferabil a se lucra cu o mașină termică la temperaturi mai mari cînd randamentul este îmbunătățit. Reactorul PWR lucrează sub presiune pentru a se evita fierberea apei. Apa ușoară folosită ca agent de răcire și moderator preia căldura degajată în reactor și o transferă unui schimbător de căldură unde un circuit secundar de apă preia căldura și se transformă în abur

ce va antrena turbina. Circuitul primar este deci închis și nu permite fierberea apei. Prin acest sistem se evită radioactivitatea în circuitul secundar. Reactorii de acest tip sînt răspîndiți în: SUA, Italia, RFG, URSS, Japonia, Spania etc.

Reactori cu apă în fierbere BWR

Reactorii cu apă în fierbere BWR *(Boiling Water Reactor)* lucrează după un principiu complet diferit de tipul discutat anterior. Dacă la reactorul PWR se evita fierberea apei datorită instabilității lui aici acest proces este permis. Cu toate dezavantajele legate de instabilitate ca urmare a fierberii apei în reactor și a contaminării eventuale a turbinei alimentate direct cu acest abur reactorul BWR prezintă și avantaje ca: eliminarea circuitului secundar, lipsa schimbătorului de căldură, aburul merge direct la turbină și de aici o investiție mai redusă. În ce privește instabilitatea reactorului se pot imagina ansamble adecvate. Dezavantajul legat de eventuala contaminare a turbinei poate fi înlăturat prin introducerea detectorilor de radiații care închid automat în astfel de cazuri circuitul aburului. Apa distilată prezintă o radioactivitate datorită ^{16}N rezultat într-o reacție (n, p) în ^{16}O însă $T_{1/2}$ este de numai 7,3 s.

Spre deosebire de PWR unde ansamblul critic era format din uraniu îmbogățit, în cazul BWR combustibilul conține atît U îmbogățit cît și U natural. Sistemul H_2O devine critic numai în prezență de U îmbogățit. Acest mod de aranjare a combustibilului ține seama de micșorarea densității moderatorului ca urmare a fierberii apei. În funcție de gradul de îmbogățire și eterogenitate va predomina reactivitatea pozitivă sau negativă. Un inconvenient important este legat de o eventuală suprasarcină la turbină cînd se cere un surplus de abur. Ca urmare a acestui fapt presiunea scade și totodată și reactivitatea adică puterea reactorului. Fenomenul a putut fi evitat prin introducerea unui rezervor tampon de abur și a unui by-pass la turbină.

Reactori de acest tip se află la Argonne, Vallecitos (SUA) etc. Astăzi tipul respectiv perfecționat este răspîndit și în alte țări iar puterea reactorului depășește 800 MW(e). Centrale electrice de acest gen se găsesc în: SUA, Japonia, Italia, Spania etc.

Un reactor din această clasă SGHWR *(Steam Generating Heavy Water Reactor)* construit în Anglia similar cu tipul CANDU-PHWR înlocuiește apa grea din tubul de presiune cu apă ușoară generatoare de abur (în fierbere) în timp ce moderatorul rămîne același D_2O. Aburul separat este trimis direct la turbină. Geometria combustibilului este circulară similară cu cea folosită în alți reactori BWR. Combustibilul este constituit din peleți UO_2 în care uraniul este îmbogățit. Gradul de ardere în acest reactor este de 21 000 MW d/t U.

c) **Reactori cu neutroni rapizi (FBR)** *(Fast Breeder Reactor)*

Într-un reactor nuclear se obține odată cu fisiunea și eliberarea neutronilor și ^{239}Pu rezultat prin procesul de captură în ^{238}U. Cantitatea de combustibil ^{239}Pu produs este mai mică decît cea de combustibil consumat. Acest tip de reactor este denumit *converter*.

S-a pus problema să se construiască un reactor nuclear în care cantitatea de combustibil produs în timpul funcționării să fie mai mare decît cantitarea de combustibil consumat. Acest tip de reactor care produce în același timp și energie este denumit „*breeder*". Din punct de vedere formal s-a considerat că un *breeder* produce combustibil de același fel cu cel consumat (^{239}Pu—^{238}U) iar un *converter* produce atomi fisionabili diferiți (^{235}U—^{238}U). Într-un converter se va consuma ^{235}U și se va produce ^{239}Pu. Numărul de nuclee fisionabile produse/numărul de nuclee fisionabile consumate este definit ca raport de conversie sau *breeding* funcție de cele discutate.

S-a arătat în partea introductivă că din numărul de neutroni rezultați la fisiune per neutron absorbit este necesar un neutron pentru producerea fisiunii și respectiv a reacției în lanț. Dacă nu ar exista alte pierderi atunci numărul maxim de neutroni absorbabili în materialul fertil ar fi $\eta - 1$ iar raportul maxim de conversie $(\eta - 1)/1$. În reactorii termici pierderi apreciabile de neutroni au loc în moderator, agentul de răcire și materialele structurale. Factorul η este dependent de energie și anume crește odată cu ea. Într-un reactor cu neutroni rapizi odată cu creșterea lui η va crește și raportul de conversie (*breeding*) care va putea depăși valoarea de unitate. În prezent s-au construit reactori de acest tip și dau rezultate promițătoare. Un reactor cu neutroni rapizi în care moderatorul este absent va avea pierderi de neutroni apreciabil micșorate deoarece la energii mari secțiunile eficace de captură sînt foarte mici iar pierderile prin absorbție în materialele structurale și agentul de răcire sînt reduse. În aceste condiții rolul purității materialelor nu mai este atît de stringent. PF care iau naștere se acumulează în cantități importante deoarece ^{238}U contribuie de asemenea la fisiune, în consecință combustibilul urmează să fie schimbat mai des. Pierderile de neutroni prin absorbție în PF, care pentru unii nuclizi în reactorii termici erau enorme, aici sînt mai reduse. Într-un reactor cu neutroni rapizi ^{239}Pu—^{238}U, din fisiunea lui ^{239}Pu rezultă ν neutroni iar $R\nu_1$ neutroni din fisiunea ^{238}U. Aici R este definit ca număr de nuclee ^{238}U fisionate iar ν_1 corespondentul lui ν pentru ^{238}U. Cîștigul de neutroni va fi $\nu + R\nu_1$. Neutronii posedă o energie mare deoarece moderatorul este eliminat. Unele materiale structurale pot totuși provoca o încetinire a neutronilor, fapt care trebuie avut în vedere și pe cît posibil micșorat. Agenții de răcire ca apa, apa grea etc. sînt totodată și moderatori deci aceștia se exclud. Ca agent de răcire se folosește sodiul lichid sau mercurul. ^{23}Na este și el un moderator iar geometria combustibilului presupune o suprafață de transfer caloric

optimă. Acest lucru duce la o densitate de putere foarte mare. Problemele de coroziune și rezistență mecanică sînt enorme. Combustibilul trebuie să fie îmbogățit deoarece σ_f scade cu creșterea energiei neutronilor iar masa critică va fi de asemenea mai mare. Acest din urmă factor este dezavantajul principal al acestui reactor. Zona de ardere este înconjurată de o manta de uraniu natural folosită ca reflector și absorbant de neutroni. Reactori de acest tip s-au construit în SUA, URSS, Anglia, Franța, RFG etc. folosind combustibil primar ^{235}U de 90% în o variantă sau ^{239}Pu—^{238}U în altă variantă. Controlul se face manevrînd barele combustibile comparabil cu mantaua reflectoare rezultînd astfel pierderi de neutroni variabile. Răcirea este efectuată cu Na-K lichid antrenat de pompe electromagnetice. Acesta cedează căldura unui circuit secundar de Na-K care la rîndul său o transferă unui generator de abur, care se poate supraîncălzi. Un alt tip de reactor folosește 27% U îmbogățit în ^{235}U și produce ^{239}Pu în cantitate mai mare decît materialul fisionabil consumat. Pe această cale uraniul este mult mai rațional utilizat. Trebuie să se țină seama că și rezervele mondiale de uraniu sînt limitate și că obținerea ^{235}U la prețuri acceptabile nu va dura mult timp la scara necesităților actuale sau previzibile (1979).

În concluzie un FBR va produce mai mult ^{239}Pu decît consumă și va utiliza 60—70% din uraniu. Un reactor termic nu folosește mai mult de 2% din energia accesibilă în uraniul natural.

Pentru reactorii cu neutroni rapizi trebuie eliminată rapid o mare cantitate de căldură cu un fluid care să evite moderarea într-o cantitate mică de combustibil. Pentru acest motiv doar unele metale lichide, de care s-a amintit, și He sub presiune satisfac. Desigur, transferul de căldură se face mai bine cu metale lichide dar He nu moderează neutronii atît de mult. Reactorii mici cu densitate mare de combustibil necesită răcire cu un metal lichid, în schimb cei de putere de dimensiuni mari pot fi răciți și cu He. Totuși pînă în prezent metalele lichide sînt preferate și în special cum s-a arătat Na sau Na—K. Astăzi există deja reactori experimentali de acest fel: EBR(SUA), BN—350 MW(e) (URSS), Rapsodie, Phenix 250 MW(e) (Franța), PFR 250 MW(e) (Anglia). Centrale electrice bazate pe acest tip de reactor se construiesc în: RFG (SNR-300), URSS (BN-600), Franța (Super Phenix 1200 MW(e). Așadar astfel de centrale sînt deja în construcție pe baza cercetărilor acumulate cu reactorii experimentali.

În reactorii termici cu apă ușoară (LWR) gradul de ardere este 20—35 000 MWd/t U iar pentru FBR se va atinge 150 000 MWd/t.

La ora actuală există două tipuri constructive de reactori FBR. În primul tip recipientul reactorului este umplut cu Na, în el se află zona de reacție ca și circuitul primar de răcire format din pompe, schimbător de căldură etc. Avantajul prezentat de acest tip este că în un eventual deranjament, întreaga cantitare de Na radioactiv se menține în reactor. Reactorul francez Phenix face parte din această clasă.

În alt doilea tip de reactor FBR, circuitul primar se află în exterior iar fluidul de răcire este trimis prin conducte adică o situație întîlnită și în cazul reactorilor termici. Un reactor tipic din această clasă este cel japonez Monju (300 MWe). Acești reactori pot produce abur de 500°C. Un reactor din prima clasă este dat în fig. 5.35.

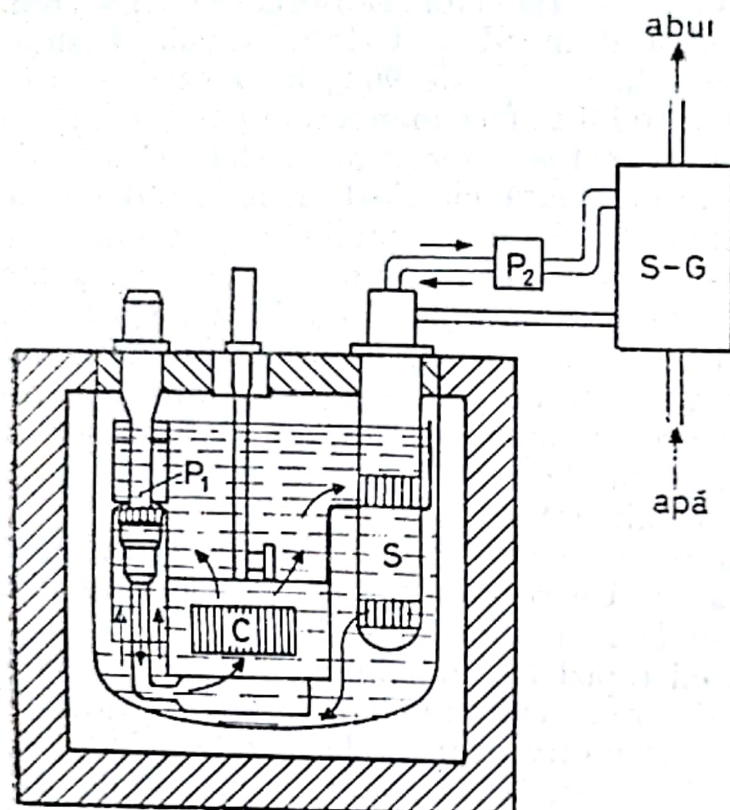


Fig. 5.35. Reactor cu neutroni rapizi (FBR). C = miez reactor, P = pompă, S = schimbător căldură.

Cele două circuite ale Na evită contaminarea eventuală a aburului. Este cunoscut faptul că dezavantajul principal al Na este reacția sa violentă cu apa astfel că în schimbătorul secundar de căldură Na—H_2O se folosesc materiale speciale, pentru a se evita orice posibilitate de contact între cele două fluide. Trebuie subliniat faptul că Na din circuitul primar este puternic radioactiv. Sodiul prezintă proprietăți foarte bune pentru transferul termic iar pomparea sa nu necesită consum mare de energie, lucrează la presiunea atmosferică și poate deci prelua brusc cantități mari de căldură în cazuri extreme. Pentru aceste motive oricare ar fi tipul de reactor FBR va poseda două circuite de Na ca fluid termic. Pentru a reduce la minim timpul de oprire al reactorului, în vederea alimentării cu combustibil, capacul acestuia are forma unei mase care se rotește și este etanș. Pe acest dispozitiv se află mașina de încărcare cît și barele de control, acestea din urmă se deconectează la rotire. Mașina de transfer al combustibilului poate schimba poziția barelor. Combustibilul epuizat după primul tip de reactor se poate depozita un timp chiar în acesta unde este prevăzut un lăcaș și va rămîne o perioadă pînă ce o parte din căldura de la dezintegrare este eliminată.

Desigur maşina amintită poate transfera şi combustibilul epuizat în exterior. În al doilea tip de reactor depozitarea barelor combustibile epuizate se face în exterior.

5.19. SCOATEREA DIN FUNCŢIUNE A UNEI CENTRALE NUCLEARE

(Decommissioning)

Scoaterea din serviciu a unei centrale nucleare care a funcţionat normal se face după o perioadă de 30 ani. În prezent această problemă devine tot mai importantă pe măsură ce vechile reactoare de cercetare urmează a fi scoase din uz. Între 1960—1976 peste 65 de reactoare nucleare au fost sau sînt în curs de dezafectare. Cel mai mare reactor care a fost scos din serviciu în această perioadă avea cca 60 MW însă în curînd aceeaşi soartă o vor avea unii reactori de putere mai mare. Decontaminările asociate cu acest proces joacă un rol deosebit de important. A efectua această operaţie necesită o serie de cunoştinţe şi experienţe realizate pînă în prezent pe reactori de mică putere dar se presupune că aceste date vor fi uşor extrapolate la instalaţiile mari. Astfel în anul 2000 Franţa va scoate din uz cca 4 centrale atomice mari pe an iar cei 26 reactori din 11 centrale nucleare engleze vor suferi aceeaşi soartă la sfîrşitul secolului. Aşadar este de aşteptat că o să apară o industrie nouă specializată în dezafectări de centrale nucleare. Pentru a scoate din serviciu o centrală nucleară AIEA (Agenţia Internaţională de Energie Atomică) propune trei variante posibile:

a) În prima variantă se propune a se lăsa reactorul ca atare dar din acesta s-a îndepărtat combustibilul nuclear precum şi fluidul de răcire. Se iau toate măsurile ca acesta să fie în siguranţă pentru eventualitatea că ar avea o destinaţie oarecare în viitor şi în tot acest timp va fi controlat şi supravegheat. Zona reactorului nu poate fi folosită pentru alte scopuri.

b) În această variantă reactorul este decontaminat iar zonele eventual contaminate sînt închise. Ca şi în cazul precedent combustibilul şi fluidul de răcire sînt îndepărtate, ca şi restul componentelor radioactive demontabile. Unele utilaje mai sînt lăsate pe loc sub o supraveghere parţială şi control dar în general zona din jur poate fi folosită. Ceea ce a mai rămas nedemontat este închis ermetic în aşa fel ca să nu existe pericol de contaminare în exterior.

c) În ultima alternativă reactorul şi tot ce este radioactiv se îndepărtează complet iar terenul este decontaminat în aşa fel ca doza în orice loc să nu depăşească nivelul admisibil conform normelor. În acest caz nu mai există o supraveghere sau control ulterior iar terenului i se poate da o altă folosinţă.

Metodele aplicate diferă de la caz la caz dar în general se stabilește o tehnologie general valabilă în care principiul esențial de care trebuie să se țină seama este o cunoaștere exactă a felului de radioactivitate și a cantității ei pe zone. În primul rînd se iau cele mai adecvate măsuri de protecție contra radiațiilor și se va lucra cu atenție pentru a nu se răspîndi produse radioactive și în final zona să rămînă necontaminată radioactiv. Deșeurile radioactive care rezultă în mare cantitate trebuie să fie transformate în o formă solidă stabilă care introdusă în containere rezistente se va transporta la locuri special amenajate de depozitare.

Costul operațiilor de scoatere din serviciu a unei centrale nucleare este mare și se aproximează la cca 10—15% din investiția inițială. Dar această valoare poate desigur suferi schimbări mai ales în cazul centralelor nucleare mai mici cînd poate depăși estimarea de mai sus. Din valoarea menționată pînă la 1/2 este atribuită tratării deșeurilor radioactive. De asemenea controlul îndelungat ca și supravegherea în alternativele menționate pot fi importante, mai ales cînd este vorba de cîteva decade. De la început încă trebuie să se stabilească exact cine va face operația de scoatere din funcțiune și demontare a centralei nucleare oprite și să existe finanțarea necesară.

BIBLIOGRAFIE

1. S. TĂTARU, „Uraniul", Editura Științifică, București, 1968
2. F. BUNUS, „Chimie nucleară", Editura Științifică, București, 1976
3. C. J. HARDY, *Radiochimica Acta*, **25**, 121 (1978)
4. Proc. of a Symposium, „The Recovery of Uranium", Sao Paulo, IAEA Vienna, 1971
5. Proc. of Int. Conf., Nuclear Power and its Fuel Cycle, Salzburg, 2, IAEA-Vienna 1977.
6. F. BUNUS, I. MATEI, C. MATYAS, S. NECIU, V. SPOREA, S. TĂTARU, *Revue Roumaine de Chimie*, **14**, 729 (1969).
7. A. I. VOGEL, „Quantitative Inorganic Analysis", 3rd ed. Longmans, London, 1961
8. F. BUNUS, I. MATEI, V. SPOREA, *Revista de Chimie*, **19** (1969)
9. J. J. KATZ, G. T. SEABORG, „Chemistry of the Actinide Elements", Methuen, London, 1957
10. J. J. KATZ, E. RABINOVITCH, „Chemistry of Uranium", McGraw Hill, New York, 1951.
11. E. H. P. CORDFUNKE, „The Chemistry of Uranium", Elsevier, Amsterdam, 1969
12. F. BUNUS, *Radiochimica Acta*, **15**, 118 (1971)
13. A. CĂLUȘARU, F. BUNUS, *Radiochimica Acta*, **18**, 23 (1972)
14. F. T. BUNUS, *J. of Inorg. and Nuclear Chemistry*, **36**, 917 (1974)
15. F. BUNUS, I. MATEI, *Revue Roumaine de Chimie*, **3**, 333 (1969)
16. F. BUNUS, *Talanta*, **24**, 117 (1977)
17. F. T. BUNUS, V. C. DOMOCOS, P. DUMITRESCU, *J. of Inorg. and Nuclear Chemistry*, **40**, 117 (1978)
18. F. BUNUS, V. DOMOCOS, R. BULACEANU, P. DUMITRESCU, G. POPESCU, *J. of Radioanalytical Chemistry*, **33**, 251 (1976)

19. F. BUNUS, V. DOMOCOS, N. BOLD, *J. of Radioanalytical Chemistry*, **49**, 1, 21 (1979)
20. F. BUNUS, *Revista de Chimie*, **5**, 367 (1974)
21. D. F. PEPPARD, C. A. BLOOMQUIST, E. P. HORWITZ, S. LEWEY, G. W. MASON, *J. of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **32**, 339 (1970)
22. A. P. ZEFIROV, B. V. NEVSHII, G. F. IVANOV, „Zavodi po pererabotke uranovih rud v capitalisticeskih stranah", Gosatomzdat, Moskva, 1962
23. W. MULLER, G. DUYCKAERTS, J. FUGER, „Solvent Extraction Chemistry of Metals", L, 233 (1966)
24. Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Band 21, Transurane D 2.
25. C.F. BAES, *Nucl. Sci. Eng.*, **16**, 405, (1963)
26. M. ZANGEN, *J. of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **25**, 581 (1963)
27. J. KENNEDY, A.M. DEANE, *J. of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **19**, 142 (1961)
28. H. IRVING, D. N. EDGINGTON, *J. of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **15**, 158 (1960)
29. J. KENNEDY, *J. Appl. Chem.* **9**, 26 (1959)
30. F. J. HURST, D. J. CROUSE, K. B. BROWN, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.* **11**, 1, 122 (1972)
31. G. CORDERO, L. G. JODRA, J.L. OTERO, J.M. JOSA, *Energia Nuclear*, **21**, 297, (1977)
32. R. G. CANNING, P. DIXON, *Anal. Chem.*, **27**, 877 (1955)
33. F. HABASHI, *J. of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **13**, 125 (1960)
34. B. J. THAMER, *J. of the American Chem. Soc.*, **79**, 4298 (1957)
35. F. J. HURST, D. J. CROUSE, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **13**, 3, 286 (1974)
36. T. SATO, *J. of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **24**, 699 (1962)
37. C.F. BAES Jr., *J. Phys. Chem.*, **60**, 806 (1956)
38. J. A. SUTTON, J. D. CORNICK, *Mining Eng.*, **15**, 37 (1963)
39. R. V. DAVIES, *Nature*, **203**, 1110 (1964)
40. S. J. LYLE, „Solvent Extraction in Inorganic Analytical Chemistry", from Selected Annual Reviews of the Analytical Sciences v. 3 (1973)
41. E. HESFORD, H. A. C. McKAY, *Trans. Farad. Soc.*, **424**, 54 (4), 573 (1958)
42. F. S. MARTIN, G. L. MILES, „Chemical Processing of Nuclear Fuels", Butterworths, London, 1958
43. G. H. MORRISON, H. FREISER, „Solvent Extraction in Anal. Chemistry", J. Wiley, New York, 1957
44. F. BUNUS, „Izotopii radioactivi", Edit. Ştiinţifică, Bucureşti, 1970.
45. J. D. PEDREGAL, F. AQUILAR, *Energia Nuclear*, **3**, 39 (1959)
46. S. H. SMILLEY, D. C. BRATER, *Progress in Nucl. En.*, Ser. III **2**, 171, (1958)
47. A. CACCIARI, R. DeLEONE, C. FIZZOTTI, M. GABAGLIO, *Energia Nucleare*, **3**, 462 (1956)
48. F. R. BRUCE, J.M. FLETCHER, H.H. HYMAN, „Prog. in Nucl. En.", III, Process Chem. v. 2, Pergamon L, 106, 1958
49. T.A. O. DONNELL, D. F. STEWART, P. W. WILSON, „*Inorg. Chemistry*", **5**, 1438 (1966)
50. L. FERRIS, *J. of the American Chem. Soc.*, **79**, 5419 (1957)
51. F. MONTOLOY, P. PLURIEN, *Compt. Rend.*, **267**, C, 1036 (1968)
52. V. Y. LABATON, K. D. B. JOHNSON, *J. of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **10**, 74 (1959)
53. J. SLIVNIC, B. FRLEC, *J. of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **32**, 1397 (1970)
54. B. FRLEC, H. HYMAN, *Inorg. Chem.*, **6**, 2233, (1967)
55. I. B. KNUDSEN, N. M. LEVITZ, A. A. JONKE, ANL-6902 (1964)
56. K. COHEN, „The Theory of Isotope Separation as Applied to the large Scale Production at ^{235}U", McGraw Hill, New York, 1951
57. T. K. ALLEN, J. H. TAIT, „Uranium Isotope Separation", Proc. London 1975
58. M. BENEDICT, T. PIGFORD, „Nuclear Chemical Engineering", McGraw Hill New York, 1957

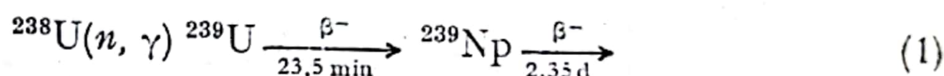
59. *Us Patent* 3772515
60. E. W. BECKER, *Z. Naturforsch.*, **18 a**, 246 (1963)
61. H. LONDON, *Phys. Rev.*, **54**, 947, (1938)
62. H. LONDON, „Separation of Isotopes", George Newness, London, 1961
63. M. URGELL, I. IGLESIAS, J. CASAS, J. M. SAVIRON, M. QUINTANILLA, JEN, 150-DQ/I-51
64. J. CASAS, J. M. SAVIRON, *An. Rev. Cien. Zaragoza*, **26** 117 (1961)
65. M. URGELL, T. BATUECAS, RODRIGUEZ, F. DE LA CRUZ CASTILLO, R. FERNANDEZ CELLINI, *Ann. De la Real Soc. Esp. de Fisica y Quimica*, B-Quimica, LVII, 587 (1961)
66. G. L-HERTZ, *Z. für Physik*, **91**, 810 (1934)
67. D. GONZALEZ ALVAREZ, „Difusion Termica en Mezclas Multicomponentes", Tesis, Fac. De Ciencias, Universidad de Zaragoza 1964
68. K. CLUSIUS, G. DICKEL, *Naturwiss.*, **26**, 254 (1938)
69. H. KAKIHANA, Y. MORI, H. SATO, T. KANZAKI, *J. At. En. Soc.*, **4**, 857 (1962)
70. J. SHIMOKAWA, G. NISHIO, *Nucl. Sci. Tech.*, **1**, 221 (1964)
71. M. KAKIHANA, K. GONDA, H. SATO, Y. MORI, *At. En. Soc. Jap.* **5**, 990 (1963)
72. J. SHIMOKAWA, F. KOBAYASHI, „Isotopenpraxis", 5—6, 171 (1970)
73. K. GONDA, H. SATO, *J. of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **33**, 2997 (1971)
74. A. EKSTROM, G. E. BATLEY, T. M. FLORENCE, Y. J. FARRAR, *J. of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **36**, 2355 (1974)
75. A. PONTA, A. CĂLUȘARU, *Isotopenpraxis*, **6**, 214 (1977)
76. A. PONTA, A. CĂLUȘARU, *Isotopenpraxis*, **12**, 422 (1975)
77. A. CĂLUȘARU, S. MURGULESCU, *Naturwissenschaften*, **63**, 578 (1976)
78. A. CĂLUȘARU, *Brevet R S Romania* nr. 62074 (1975)
79. S. MURGULESCU, A. CĂLUȘARU, *Rev. de Chimie Minerale*, **14**, 523 (1977)
80. A. CĂLUȘARU, A. PONTA, S. MURGULESCU, *Revista de Chimie*, **30**, 431 (1979)
81. P. PASCAL, „Nouveau Traité de Chimie Minerale", 15, fasc. 1, Mason, Paris, 1960
82. F. NELSON, K. A. KRAUS, *J. of the American Chem. Soc.*, **73**, 2157 (1951)
83. W. M. LATIMER, „Oxidation Potentials", Prentice Hall, New York 1952
84. F. R. DUKE, R. C. PINKERTON, *J. of the American Chem. Soc.*, **73**, 2361 (1951)
85. S. AHRLAND, R. LARSON, *Acta Chem. Scand.*, **8**, 344 (1954)
86. R. A. DAY Jr., R. M. POWERS, *J. of the American Chem. Soc.*, **76**, 3895 (1954)
87. A. EKSTROM, *Inorg. Chem.* **12**, 2455 (1972)
88. T. W. NEWTON, *J. Phys., Chem.*, **8**, 1655 (1970)
89. J. T. BELL, S. R. BUXTON, *J. of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **36**. 1575 (1974)
90. K. A. KRAUS, F. NELSON, *J. of the American Chem. Soc.*, **71**, 2517 (1949)
91. S. HIETANEN, *Acta Chem. Scand.*, **10**, 1531, (1956)
92. GMELIN, „Handbuch der Anorganische Chemie", Uran, C 1 (1977) Springer Berlin.
93. N. S. NICOLAEV, S. N. SUVOROVA, E. I. GUROVICI, I. PEKA, Ek. KORCHEMNAYA, „Analytical Chemistry of Florine", Halsted (J. Wiley), New York, 1972
94. D. BROWN, „Halides of Lanthanides and Actinides", J. Wiley, London, 1968
95. P. GLAVNIC, J. SLIVNIC, *J. of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **32**, 2939, (1970)
96. K. W. BAGNALL, „The Actinide Elements", Elsevier, Amsterdam, 1972.
97. H. R. HOEKSTRA, *Inorg. Chem.*, **2**, 492 (1963)
98. F. LUX, G. WIRTH, K. W. BAGNALL, *Chem. Ber.*, **103**, 2807, (1970)
99. K. W. BAGNALL, D. BROWN, J. G. H. du PREEZ, *J. Chem. Soc.*, **5217** (1965)
100. J. SELBIN, J. D. ORTEGO, G. GRITZNER, *Inorg. Chem.*, **7**, 976 (1968)
101. G. LUNDGREN, *Arkivkemi*, **4**, 421 (1952)
102. A.M. JACOBS, D. E. KLINE, F. J. REMICK, „Nuclear Science and Reactors", van Nostrand, Princeton etc. 1966
103. *IAEA-Int. Atomic En. Bull.*, **20**, 6, 29 (1978)
104. CEA-Prototype Fast Reactor Power Station, Phenix, 1974
105. I. M. KOLTHOFF, P. J. ELVING, E. B. SANDELL, „Treatise on Anal. Chem. II Actinides", v 9, Interscience Publ. New York (1962)

106. H. M. LEVI, „Einführung in die Kernverfahrenstechnik II", Hahn-Meitner Institut für Kernforschung, Berlin, 1973
107. B. G. HARVEY, „Introduction to Nuclear Physics and Chemistry", II ed. Prentice Hall, Englewood Cliffs 1969.
108. A. N. MURIN, V. D. NEFEDOV, V. P. SVEDOV, „Radiochimia și chimia proceselor nucleare", Editura Tehnică, București, 1963.
109. G. FRIEDLANDER, J. W. KENNEDY, „Nuclear and Radiochemistry", J. Wiley, 1960
110. S. J. LYLE, G. R. MARTIN, Md. M. RAHMAN, *Radiochimica Acta*, **9**, 90 (1968)
111. R. H. JAMES, G. R. MARTIN, D. J. SILVESTER, *Radiochimica Acta*, **3**, 76 (1964)
112. O. BIRGUL, S. J. LYLE, *Radiochimica Acta*, **11**, 108 (1969)
113. M. G. BROWN, S. J. LYLE, G. R. MARTIN, *Radiochimica Acta*, **6**, 16 (1966)
114. L. YAFFE, „Nuclear Chemistry", Acad. Press. New York 1968.
115. I. MAXIM, „Materiale nucleare", Editura Academiei, București, 1969
116. CANDU 600, Atomic Energy of Canada Ltd. 1979

Capitolul 6

NEPTUNIU

Neptuniul este elementul cu numărul atomic 93 și a fost descoperit de McMillan și Abelson în 1940 în urma lucrărilor lui Fermi asupra iradierii uraniului cu neutroni. Astfel s-a stabilit că ^{238}U captează neutronii într-o reacție nucleară de tip (n, γ) rezultînd ^{239}U care este β^- radioactiv:

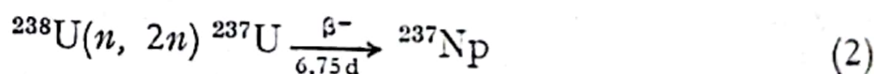


$$^{238}U(n, \gamma)\ ^{239}U \xrightarrow[23,5\ min]{\beta^-} {}^{239}Np \xrightarrow[2,35\ d]{\beta^-} \qquad (1)$$

Din dezintegrarea β^- a ^{239}U rezultă ^{239}Np. Acesta din urmă este și el radioactiv și prin emisie β^- trece în ^{239}Pu.

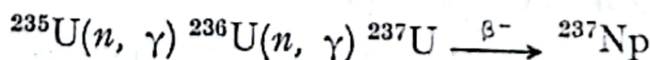
6.1. PROPRIETĂȚI NUCLEARE

Conform schemei din fig. 5.1 se remarcă existența unor izotopi ai Np. Numărul izotopilor Np este astăzi mult mai mare dar dintre aceștia în afară de ^{239}Np, deosebit de important prin faptul că este precursorul ^{239}Pu, și eventual ^{237}Np, restul prezintă un interes mai mic. ^{237}Np este mult utilizat în procesele chimice privind separarea unor actinide. Timpul său de înjumătățire este de $2,14 \cdot 10^6$ a. ^{237}Np este produs în reactorul nuclear în următoarele reacții:



$$^{238}U(n, 2n)\ ^{237}U \xrightarrow[6,75\ d]{\beta^-} {}^{237}Np \qquad (2)$$

reacție care are loc cu neutronii rapizi. În reactorii nucleari care folosesc uraniu îmbogățit în ^{235}U mai poate rezulta ^{237}Np astfel:



$$^{235}U(n, \gamma)\ ^{236}U(n, \gamma)\ ^{237}U \xrightarrow{\beta^-} {}^{237}Np$$

Dintre izotopii Np se amintesc următorii: ^{227}Np, ^{228}Np(f.s. 60s), $^{229}Np(\alpha$, 4m), $^{230}Np(\alpha$, 4, 6m), $^{231}Np(\alpha$; 50 m), ^{232}Np(13 m), ^{233}Np(CE; 35,0 m), $^{234}Np(\beta^+, \gamma$, CE, 4,4 d), ^{235}Np(CE; 410 d), ^{236}Np(22 h, 5000 a), $^{237}Np(\alpha, \gamma$; $2,14 \cdot 10^6$ a), $^{238}Np(\beta^-$; 50,8 h), $^{239}Np(\beta^-, \gamma$, 2,35 d), ^{240}Np (7,5 m, 67 m), $^{241}Np(\beta^-$; 16 m).

Existența Np în natură la scară trasoare în minereurile bogate în uraniu se explică prin prezența neutronilor capturați în ^{238}U. Neutronii rezultă fie în fisiunea spontană (f,s) a ^{238}U sau fisiunea lui ^{235}U. Radiațiile α produse de uraniu pot da reacții nucleare cu elementele ușoare eventual existente în vecinătate de unde rezultă neutroni.

^{237}Np se recuperează din reziduile de la prelucrarea barelor de uraniu iradiate în reactor în procesul separării de U și Pu. În aceste rezidii ^{237}Np se găsește în cantități apreciabile de unde este apoi extras în instalații pilot ca cele existente în: SUA, Anglia, Franța etc.

6.2. OBȚINEREA NEPTUNIULUI

Așa cum s-a arătat în partea introductivă ^{237}Np este produs în cantități apreciabile în reactorii nucleari fie în reacții de tip $(n, 2n)$ în ^{238}U fie în prezența ^{235}U îmbogățit prin capturi succesive în acesta urmat în ambele cazuri de dezintegrări β^-. ^{237}Np va însoți deci ^{239}Pu, așa ca în procedeul de reprocesare unde se efectuează separarea U, Pu și PF. Așa cum s-a văzut pînă acum s-a neglijat ^{239}Np considerînd că a trecut timp suficient pentru a se transforma în ^{239}Pu.

6.2.1. PROCEDEE PRIN PRECIPITARE

Dintre procedeele de precipitare cu antrenare se amintește acela în care se pornește de la dizolvarea uraniului iradiat, cu HNO_3 iar prin barbotare cu SO_2 are loc reducerea Np și Pu la valența IV respectiv III. Uraniul rămîne în starea hexavalentă. În continuare se introduce La^{3+} ca antrenor care în prezența F^- precipită ca LaF_3 antrenînd cu el cantitativ atît Np IV cît și Pu III. O parte din produsele de fisiune (PF) care formează fluoruri insolubile ca PR sînt și ele antrenate. Precipitatul se dizolvă în HNO_3 saturat cu H_3BO_3 (sau Al^{3+}) cînd fluorurile trec din nou în soluție deoarece B, Al au afinitate mai mare pentru F^-. În continuare prin introducerea KOH precipită $La(OH)_3$ care apoi se redizolvă în H_2SO_4. Procedeul se poate repeta cu o eventuală oxidare, reducere, precipitare etc., pînă se realizează separarea completă între elementele amintite. Dacă antrenarea se face ca fluoruri pe LaF_3 acestea se mai pot dizolva în H_2SO_4 la fumegare cînd sînt trecute în sulfați solubili. Metalele alcalino-pămîntoase sînt și ele precipitate.

Prin introducerea fosfatului de zirconiu ca antrenor, în prezența hidrazinei, Pu IV este redus la Pu III care este neantrenabil în timp ce Np IV este coprecipitat. Astfel Pu este separat de Np.

6.2.2. EXTRACŢIA CU SOLVENŢI ORGANICI

Extracţia cu solvenţi organici a fost aplicată la separarea Np din soluţiile acide conţinînd uraniu iradiat adică în prezenţa Pu şi PF. Deoarece Np se aseamănă în comportarea sa chimică cu U aceiaşi extractanţi sînt folosiţi pentru separarea sa. Astfel TBP, hexona, eterul etilic etc. permit extracţia Np VI. Dacă soluţia conţine ioni SO_4^{2-}, F^-, $H_2PO_4^-$ atunci randamentul extracţiei scade ca urmare a formării ionilor complecşi. TBP-ul folosit într-un diluent nepolar extrage atît Np IV cît şi Np VI. Deoarece starea stabilă este Np V, în mediu azotic, care este neextractibilă este necesară oxidarea la Np VI. Pentru realizarea acestui deziderat se introduc în soluţia azotică oxidanţi puternici ca: $KMnO_4$, $KBrO_3$ etc. Ionul NO_2^- care este frecvent prezent în soluţia azotică are o acţiune catalitică în procesul oxidării. În aceste condiţii coeficientul de distribuţie este 10. Atunci cînd şi uraniul se găseşte în cantităţi mari, cum se întîmplă de obicei, este şi acesta extras. Concentraţia mare a uraniului prezent în mediu azotic ca U VI afectează coeficientul de distribuţie al Np aşa cum apare în lucrarea lui Bunuş în fig. 6.1.

Comportarea la extracţie a Np VI reaminteşte pe a U VI prin faptul că se formează specii solvatate de acelaşi tip $NpO_2(NO_3)_2 2TBP$. Similar cu U VI extracţia Np VI creşte cu concentraţia HNO_3 pînă

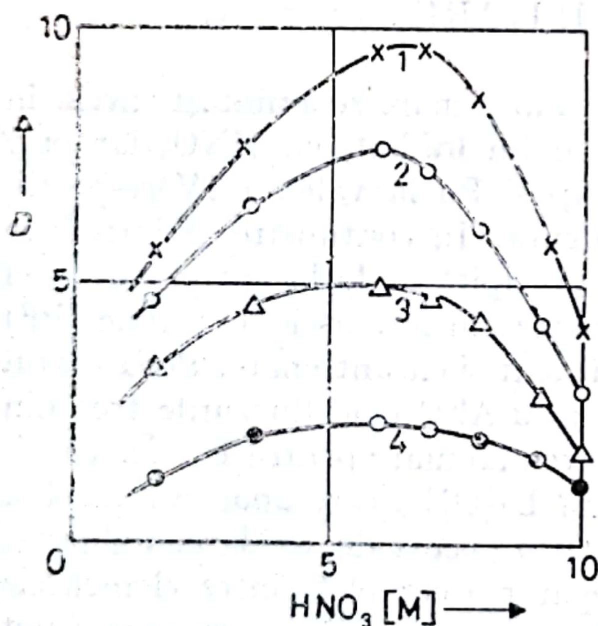


Fig. 6.1. Dependenţa coeficientului de distribuţie *D* a Np VI de concentraţia HNO_3 şi de concentraţia iniţială a UO_2^{++}.

1. 0,16 mg/ml $UO_2(NO_3)_2$
2. 10,0 mg/ml $UO_2(NO_3)_2$
3. 50,0 mg/ml $UO_2(NO_3)_2$
4. 100,0 mg/ml $UO_2(NO_3)_2$

se ajunge la cca 6 M HNO_3 cînd intervine competiţia acidului apoi scade brusc deoarece grupele libere ale TBP sînt blocate. O extracţie completă se realizează în trepte. Desigur într-un astfel de procedeu Np VI este contaminat de U VI dar este separat de Pu şi PF. Pentru a-l separa de U VI se pot aplica alte procedee ca antrenarea Np III

sau Np IV pe LaF_3. Dacă este contaminat cu Pu un tratament similar cu LaF_3 elimină Pu III și IV în timp ce Np VI rămîne neafectat.

Procedeul de extracție Purex (cu TBP) depinde apreciabil de gradul de ardere al combustibilului nuclear. În cazul combustibilului puternic iradiat provenit din reactori LWR și FBR, unde gradul de ardere este mare, intervin condiții mai dure care pot afecta chimia Np. Cîmpul puternic de radiații degradează extractantul iar produșii de radioliză modifică desigur comportarea elementelor extrase. În procedeul Purex aplicat la La Hague pentru combustibil iradiat provenit de la reactori moderați cu grafit (răcire gaz) se folosește TBP diluat în dodecan, în vederea separării U, Np, Pu, PF. Procedeul propriu-zis este bazat pe patru cicluri extracție-stripare ce se vor discuta în cele ce urmează deoarece este vorba și de prezența Np.

În primul ciclu U și Pu sînt extrase în TBP în timp ce transplutonienele și PF rămîn în faza apoasă nitrică. Np IV și Np VI prezenți sînt de asemenea extrași. Np IV și Np VI provin din disproporționarea Np V. Dar Np V nu este extras în faza organică. Cele trei stări de valență pot exista în diverse proporții căci Np III în mediu azotic este imediat oxidat de aer. Disproporționarea Np V depinde de aciditatea mediului (HNO_3) ca și de prezența HNO_2 care catalizează oxidarea Np V de către HNO_3. Dar la acidități mari ca și la concentrații ridicate de HNO_2 Np VI este redus la Np V. Alegerea stării dorite de valență Np V neextractibil sau Np VI extractibil depinde de concentrația HNO_2 care este dificil de controlat căci acesta este foarte solubil în TBP și poate proveni din radioliză sau la dizolvarea barelor combustibile, în HNO_3. La „La Hague" extracția are loc din mediu 3M HNO_3 așa că cea mai mare parte din Np este extrasă cu U și Pu iar restul de Np V trece în faza apoasă cu transplutonienele (Am, Cm) și PF.

În ciclul 2 se adaugă U IV care reduce Pu IV la Pu III cum se va vedea în capitolul următor astfel că Pu III neextractibil va trece în faza apoasă iar U va rămîne în faza organică. Prezența hidrazinei adăugate pentru a menține U în starea U IV are și rol de eliminare a HNO_2. În procesul de reducere, Np VI este redus la Np V care va trece și el în faza apoasă împreună cu Pu III. Dacă Np V este redus la Np IV de mediul respectiv atunci acesta va trece în faza organică și va contamina U. Acestui ciclu i se acordă o mare atenție pentru a obține comportarea dorită a Np. Un control mai riguros s-ar face printr-o eventuală reducere electrolitică în loc de introducerea U IV care poate afecta compoziția izotopică a uraniului.

Ciclul 3 tratează purificarea Pu. În soluția apoasă rezultată, se află Pu III și Np V care predomină comparabil cu Np IV care este și el prezent. Ciclul 3 privind deci purificarea se face prin extracție astfel că Pu III este în prealabil oxidat cu $NaNO_2$ la forma Pu IV care va trece în faza organică. Np IV este afectat de mărirea temperaturii, astfel că în acest caz va trece în Np V și deci va rămîne în faza apoasă.

Ciclul 4 privește purificarea uraniului. Np este și el prezent așa cum s-a văzut în ciclul 1, însoțind deci U. Dar Np VI care însoțește U VI va rămîne pînă în ultimul ciclu. Dacă U este destinat uzinelor de difuzie atunci o contaminare a lui de către Np este inadmisibilă dacă acesta din urmă depășește 1500 dezintegrări α pe minut și gram U. Comportarea chimică a Np în aceste cicluri este destul de complicată dar în final se poate separa de U și Pu.

Un alt procedeu pornește de la soluțiile nitrice rezultate la atacul barelor combustibile ca și în cazul precedent. În general sînt prezente următoarele specii în condițiile de lucru respective: UO_2^{++}, NpO_2^-, $Pu(NO_3)_6^{2-}$ și PF. Prezența NO_2^- duce la existența Pu IV și Np V. Extracția cu TBP separă U VI și Pu IV în faza organică în timp ce Np V și PF rămîn în faza apoasă. Faza apoasă este tratată cu BrO_3^- la 95° C cînd Np V este oxidat la Np VI care apoi este extras în TBP. Reextracția (striparea) se face cu o soluție reducătoare conținînd NO_2^- cînd Np V rezultat trece în faza apoasă.

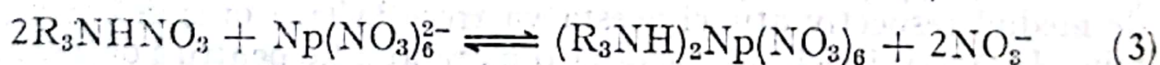
Metil izobutil cetona (hexona) permite separarea Np de Pu și PF din mediu azotic în prezența $Al(NO_3)_3$ ca agent de salifiere cînd Np VI în prealabil oxidat, cu $KBrO_3$ este extras odată cu Pu VI. Striparea se face cu soluție apoasă de $NaNO_2$ după care se precipită hidroxizii celor două elemente. Hidroxizii se dizolvă în HNO_3 și se face o nouă extracție cu hexonă. Plutoniul se menține la starea Pu III care este inextractibil în timp ce Np IV este extras de hexona conținînd tributilamina. Procesul are loc în prezența ferosulfamatului care reduce Pu IV la Pu III.

În cazul extracției cu cetone din mediu azotic Np IV este solvatat cu 5—6 molecule de cetonă.

TTA (Tenoiltrifluoracetona), agent puternic de chelare formează un complex stabil cu Np IV și poate fi extras într-un solvent organic. Variația *p*H-ului permite separarea Np IV de Pu III.

β - dicetonele în prezența unui extractant neutru duc la un sinergism pronunțat cînd se formează aducți micști. Astfel Np IV formează cu TTA + TBP compusul $MX_3(NO_3)$ TBP extractibil.

Np IV mai poate fi extras cu amine terțiare și cuaternare cînd speciile complexe anionice existente în mediu azotic sînt reținute astfel:



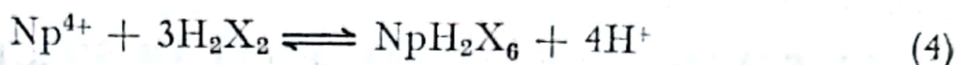
$$2R_3NHNO_3 + Np(NO_3)_6^{2-} \rightleftharpoons (R_3NH)_2Np(NO_3)_6 + 2NO_3^- \quad (3)$$

Valorile optime ale lui D corespund concentrației 4M HNO_3. În aceste condiții pentru TOA · HNO_3 în xilen $D = 115$. Np V se mai separă de Pu IV cu 10% alamină 336 din care Pu este stripat cu acid acetic. Np VI se separă de U VI din mediu azotic cu TOA în xilen, ultimul element fiind neextractibil.

Dintre compușii organofosforici din care face parte și TBP-ul, s-au mai folosit fosfinații în vederea separării Np VI care este extras cantitativ în faza organică din mediu de HNO_3. Fosfinoxizii ca TOPO extrag foarte bine Np IV din soluții nitrice iar TBPO din soluții clorhi-

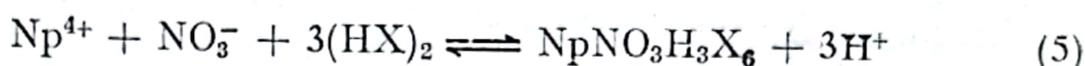
drice. Ultimul extractant menţionat este eficace şi pentru Np VI din mediu clorhidric. Np V starea stabilă a elementului este extrasă de către TBPO în toluen din mediu de HCl iar TOPO din mediu de HNO_3 dar numai la concentraţii mari.

Acizii (esterii) organofosforici şi în special HDEHP (notat HX) extrage Np IV din mediu de HCl după un mecanism descris de Nakamura:



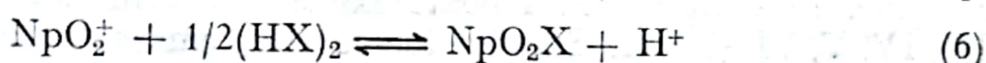
$$Np^{4+} + 3H_2X_2 \rightleftharpoons NpH_2X_6 + 4H^+ \qquad (4)$$

iar după Peppard-Mason din mediu $HClO_4 + HNO_3$:



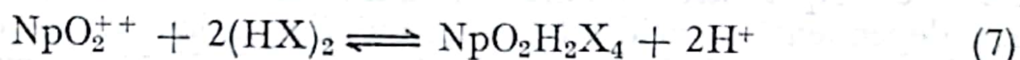
$$Np^{4+} + NO_3^- + 3(HX)_2 \rightleftharpoons NpNO_3H_3X_6 + 3H^+ \qquad (5)$$

Np V este de asemenea extras de HDEHP (toluen) din mediu de $HClO_4$:



$$NpO_2^+ + 1/2(HX)_2 \rightleftharpoons NpO_2X + H^+ \qquad (6)$$

Np VI este extras ca şi U VI astfel:



$$NpO_2^{++} + 2(HX)_2 \rightleftharpoons NpO_2H_2X_4 + 2H^+ \qquad (7)$$

pantele respective ale $\log D$ funcţie de $\log[HX]$ şi $\log[H^+]$ sînt 2 şi respectiv -2.

Azotatul de tetrapropilamoniu sau tributilamina reţin Np VI din soluţiile rezultate la dizolvarea uraniului iradiat. Soluţiile sînt în final purificate prin oxidarea la Np VI şi extracţia lui în hexonă. Reextracţia are loc cu $FeCl_2$-hidroxilamină cînd este redus la Np IV care este tratat în continuare cu TTA în xilen.

6.2.3. SEPARAREA PRIN SCHIMB IONIC

În general schimbătorii cationici reduc Np VI la Np V, fenomen însoţit de complicaţii în procesul separării. În schimb răşinile anionice ca Dowex 1 (puternic bazică) sînt mult mai eficace. Dacă pe o răşină de acest tip se trece Np VI, U VI şi Pu VI din soluţie 6M HCl toate trei elementele sînt reţinute ca specii anionice. Separarea lor se face eluînd cu un acid mai diluat. Elementele amintite pot fi absorbite pe răşină în starea de oxidare IV de unde apoi se pot separa (mediu HCl). În aceste condiţii Th IV nu este reţinut.

În Anglia s-a separat ^{237}Np după următoarea metodă. Se aplică extracţia cu solvenţi (vezi Pu) la soluţia de combustibil iradiat şi dizolvat în HNO_3 cînd în prima coloană Np IV va urma faza organică. În coloana a doua de extracţie (sau baterie extractoare orizontale) prezenţa reducătorului duce la Pu III care trece în faza apoasă în timp ce Np şi U rămîn în faza organică. În coloana III atît Np cît şi U sînt stripaţi în faza apoasă slab acidă. În condiţii de aciditate redusă şi absenţa

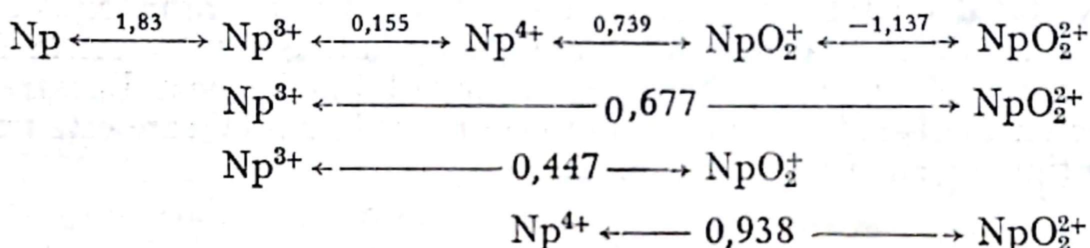
reducătorului Np trece la forma Np V (diluată). Concentrarea și purificarea lui se face pe o rășină anionică din soluție 3 M HNO_3. Pentru eluare se introduce o soluție de 0,1 MHNO_3. Soluția rezultată este parțial purificată astfel că o nouă trecere pe rășină a Np IV, redus cu ferosulfamat, va mări gradul de decontaminare. O purificare finală a Np IV se face cu TTA în benzen.

6.3. COMPORTAREA NEPTUNIULUI ÎN SOLUȚIE

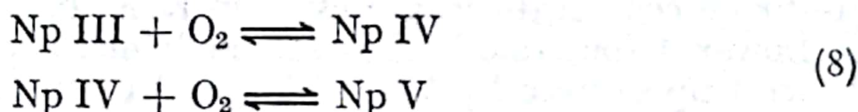
Reacții de oxidare și reducere

Neptuniul este un element puternic electropozitiv ca și celelalte actinide. În soluție apoasă poate exista sub forma stărilor de oxidare: III, IV, V, VI și VII. Speciile ionice mai cunoscute sînt: Np^{3+}, Np^{4+}, NpO_2^+, NpO_2^{++}, o comportare foarte asemănătoare cu U și Pu cu deosebirea că Np V are stabilitatea maximă. Prezența speciilor amintite este dependentă de aciditatea mediului. Colorația acestora este următoarea: Np^{3+} purpurie pal, Np^{4+} galben verzui, NpO_2^+ verzui albastru și NpO_2^{++} variabilă funcție de mediu.

Potențialele formale de oxidare în V sînt redate mai jos:

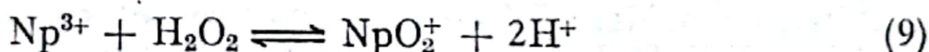


Oxidarea Np III la Np IV se face cu aer ca și la uraniu. Np IV în schimb se oxidează lent la Np V iar cuplul IV—V nu este ușor reversibil datorită nesimilarității celor două specii.



$$\text{Np III} + O_2 \rightleftharpoons \text{Np IV}$$
$$\text{Np IV} + O_2 \rightleftharpoons \text{Np V} \qquad (8)$$

Apa oxigenată reacționează cu Np III astfel:



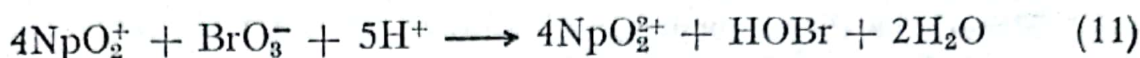
$$Np^{3+} + H_2O_2 \rightleftharpoons NpO_2^+ + 2H^+ \qquad (9)$$



$$\text{Np III} + \text{Np V} \longrightarrow 2\text{Np IV} \qquad (10)$$

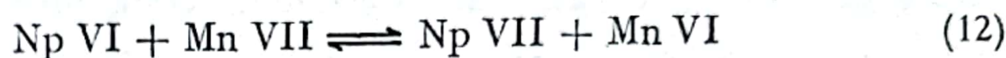
Neptuniul tetravalent formează un complex cu H_2O_2 dar Np VI și Np V sînt reduse prin procese diferite dependente de mediu. Din mediu de HNO_3 atît Np VI cît și Np V sînt reduși la Np IV. În mediu de $HClO_4$ Np VI este redus la Np V însă viteza este mult micșorată spre sfîrșitul reacției ca urmare a unei oxidări parțiale a Np V la Np VI. Reducerea se poate face și în mediu alcalin.

Din mediu azotic sau percloric Np VI este redus de către hidrazină la Np V. Acidul azotic oxidează Np V numai în prezența HNO_2 care are o acțiune catalitică. În mediu percloric sau sulfuric Np V este oxidat de ionul BrO_3^- astfel:



$$4NpO_2^+ + BrO_3^- + 5H^+ \longrightarrow 4NpO_2^{2+} + HOBr + 2H_2O \qquad (11)$$

În mediu alcalin Np VI este oxidat de Mn VII la Np VII:



$$\text{Np VI} + \text{Mn VII} \rightleftharpoons \text{Np VII} + \text{Mn VI} \qquad (12)$$

Np VII este redus lent de apă din mediu de $HClO_4$ sau HNO_3. În mediu alcalin Np VII este redus de iodură la Np VI iar acesta este oxidat de ozon, persulfat, oxid de argint, XeF_2.

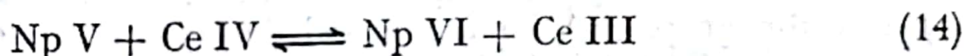
Np V reacționează cu Fe III formînd complexul Np V. Fe III în timp ce Np IV este oxidat. Fe II reduce Np V, iar reacțiile sînt:



$$Np^{4+} + Fe^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons NpO_2^+ + Fe^{2+} + 4H^+ \qquad (13)$$

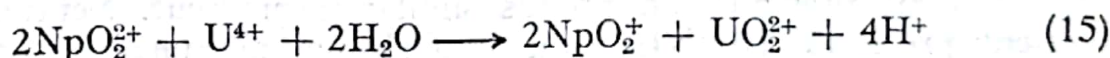
Np III este oxidat de Fe III la Np IV. Neptuniul trivalent se poate obține în soluție prin reducerea stărilor superioare pe catod de mercur. Hidrazina, hidroxilamina, SO_2, Sn^{2+} reduc din mediu acid stările superioare la Np IV.

Neptuniul hexavalent este la rîndul său redus de V III la Np V și apoi la Np IV. Neptuniul pentavalent este oxidat de Ce IV la Np VI, după reacția de mai jos:



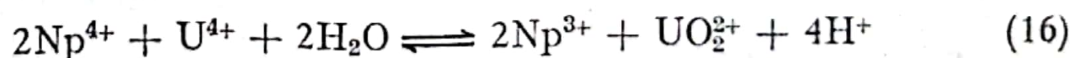
$$\text{Np V} + \text{Ce IV} \rightleftharpoons \text{Np VI} + \text{Ce III} \qquad (14)$$

Np V formează cu U VI o specie complexă de forma Np V · U VI dar Np VI este redus de U IV astfel:



$$2NpO_2^{2+} + U^{4+} + 2H_2O \longrightarrow 2NpO_2^+ + UO_2^{2+} + 4H^+ \qquad (15)$$

Neptuniul pentavalent este la rîndul său redus de U IV din mediu acid iar în final Np IV este redus astfel:



$$2Np^{4+} + U^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons 2Np^{3+} + UO_2^{2+} + 4H^+ \qquad (16)$$

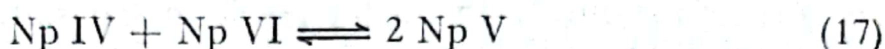
Np III este oxidat de U VI la Np IV prin trei mecanisme distincte reacția generală fiind:



$$2Np^{3+} + UO_2^{2+} + 4H^+ \rightleftharpoons 2Np^{4+} + U^{4+} + 2H_2O$$

Plutoniul trivalent la rîndul său reduce Np VI la Np V în timp ce Np IV este oxidat de Pu VI la Np V. Neptuniul tetravalent este oxidat chiar de Pu IV.

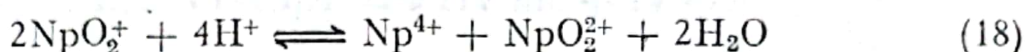
O altă reacție importantă are loc chiar între speciile neptuniului astfel că:



$$Np\ IV + Np\ VI \rightleftharpoons 2\ Np\ V \quad (17)$$

Reacţii de disproporţionare

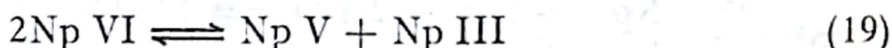
S-a mai amintit în decursul acestui capitol că starea stabilă este Np V dar funcţie de aciditatea mediului acesta disproporţionează:



$$2NpO_2^+ + 4H^+ \rightleftharpoons Np^{4+} + NpO_2^{2+} + 2H_2O \quad (18)$$

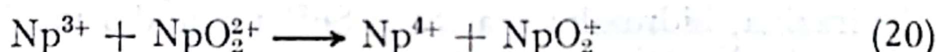
În mediu de HNO_3 şi H_2SO_4 care au un rol complexant pentru speciile Np IV şi Np VI procesul de disproporţionare se deplasează mult spre dreapta funcţie de concentraţia acidului. În schimb în mediu de $HClO_4$ procesul are loc numai la acidităţi mari.

Neptuniul hexavalent disproporţionează numai în mediu alcalin:



$$2Np\ VI \rightleftharpoons Np\ V + Np\ III \quad (19)$$

În mediu de $HClO_4$ reacţia dintre Np^{3+} şi NpO_2^{2+} decurge astfel:



$$Np^{3+} + NpO_2^{2+} \longrightarrow Np^{4+} + NpO_2^+ \quad (20)$$

Reacţii de precipitare

Bazele tari separă transuranele de elementele amfotere Al, Zn ca şi cele din grupa I A iar amoniacul de acelea care formează complecşi aminici Cu, Cd, Zn. Actinidele hexavalente dau uranaţi, neptunaţi, plutonaţi. Neptuniul tetravalent este precipitat de bazele tari şi amoniac ca oxid hidratat brun-verde care se dizolvă în acizii minerali. Neptuniul pentavalent precipită un produs similar necunoscut. Neptuniul hexavalent precipită cu NH_3 sau NaOH un neptunat ca şi U VI: $(NH_4)_2Np_2O_7H_2O$. Reacţiile de precipitare ale Np III sînt asemănătoare cu cele întîlnite la PR, precipită fluoruri, oxalaţi, hidroxid, iar cele ale Np IV cu ale U IV. Comportarea Np VI este asemănătoare cu cea a U VI.

Specii complexe

Np III nu formează specii complexe cu $HClO_4$ însă, în mediu de HCl, studii spectrofotocolorimetrice indică prezenţa unei uşoare absorbţii probabil rezultînd din existenţa speciei $NpCl^{2+}$ confirmată şi de faptul că nu este extrasă într-o amină. Specii complexe ale Np IV cu $HClO_4$ nu au fost încă puse în evidenţă dar HCl şi HF indică prezenţa lor, fapt stabilit prin schimb ionic sau extracţie cu solvenţi. Clorocomplecşii Np IV sînt însă instabili. Specia $NpCl_6^{2-}$ este reţinută pe o răşină anio-

nică. Studiile spectrofotocolorimetrice indică însă în mod cert prezența speciilor complexe care iau naștere cu ionul SO_4^{2-} și care sînt stabile, căci spectrele sînt mult deplasate față de cazul cînd se folosește ca mediu $HClO_4$.

NpO_2^+ este un ion de dimensiuni mari cu o singură sarcină și eventualele specii complexe ca cele obținute în mediu de HCl concentrat vor fi slabe (tip anionic). O comportare similară apare la PuO_2^+ și AmO_2^+.

Neptuniul hexavalent este puternic complexat de F^- stabilindu-se existența următoarelor specii: NpO_2F^+ și NpO_2F_2. În prezența SO_4^{2-} rezultă specii neutre sau anionice de forma $NpO_2(SO_4)_2^{2-}$.

Acizii carboxilici, folosiți la separarea actinidelor trivalente prin schimb ionic, formează complecși de stabilitate variabilă. Neptuniul hexavalent formează acetați cu o stabilitate mai mică decît U VI dar mai mare ca a Pu VI.

Stările de oxidare ale Np IV, V și VI formează specii complexe cu oxalatul iar citratul duce la o specie complexă cu Np IV.

EDTA-ul, fiind un agent puternic de complexare formează specii stabile cu Np IV unde rolul *p*H-ului este important. La un *p*H peste 2 există mai multe specii complexe dintre care este cunoscută: $Np(H_2EDTA)^{2+}$.

Unii ioni ai metalelor trivalente formează complecși de adiție cu Np V prin intermediul unui atom de oxigen. Metodele spectrofotocolorimetrice au dus la stabilirea existenței unor specii ca: $(NpO_2^+)(Cr^{3+})$ obținute prin reducerea NpO_2^{2+} cu Cr^{2+}. Într-un mod asemănător pornind de la reducerea NpO_2^{2+} cu U^{4+}, s-a constatat prezența speciei $(NpO_2^+)(UO_2^{2+})$. Produși similari se obțin cu Al, Fe, In.

Neptuniul tetravalent formează chelați complecși cu liganzi de tipul oxinei.

Tendința la hidroliză a Np III este mai mare decît la U III însă mai mică decît la Pu III. Studii mai aprofundate s-au făcut în cazul Np IV și s-a constatat că procesul hidrolizei este dependent de mediu precum și de *p*H. În urma hidrolizei rezultă specii polimerice coloidale.

Reacții de schimb izotopic

Studiile efectuate în cazul neptuniului privind schimbul izotopic între diverse specii în stări de oxidare diferite au avut ca scop elucidarea transferului electronului în procesul de oxi-reducere.

Lucrările experimentale s-au bazat pe marcarea unei specii cu un izotop radioactiv ca ^{237}Np sau ^{239}Np. Procesul este urmărit cu ușurință în timp, prin măsurători de radioactivitate α sau γ cu spectrometrie de același tip, după separarea uneia dintre specii. Printre sistemele studiate se remarcă: Np III—Np IV; Np IV—Np V; Np V—Np VI, adică



fie sisteme neoxigenate sau numai oxigenate sau chiar mixte. În astfel de procese se studiază rolul H^+, al tăriei ionice, temperaturii etc. de unde apoi se stabilește cinetica și rolul reactanților prezenți.

6.4. COMPUȘII NEPTUNIULUI ÎN STARE SOLIDĂ

Neptuniul metalic

Neptuniul metalic se obține din reducerea NpF_3 cu Ba în stare de vapori la temperatură de ordinul a 1300°C în condiții și aparatură specială de lucru. Punctul de topire al metalului este destul de coborît, 640°C, iar cel de fierbere de cca 3327°C. Densitatea metalului este 20,49 g/cm³. Metalul se află sub forma a trei modificații structurale. Prima este forma α, ortorombică, care trece la 280°C în modificația β, tetragonală, prezentă pînă la 577°C cînd are loc tranziția la forma γ, structură cubică. Stările de oxidare ale metalului sînt III, IV, V, VI și VII. Metalul se oxidează lent la aer dar este atacat rapid de HCl.

Hidruri

Np III formează o hidrură NpH_3 rezultată din acțiunea H_2 asupra metalului. O altă hidrură cunoscută are formula Np_4H_{15}.

Oxizii neptuniului

Oxizii cunoscuți ai Np sînt următorii: NpO, NpO_2, Np_3O_8, Np_2O_5.

NpO avînd o structură similară cu restul monoxizilor actinidelor s-ar obține prin metoda generală a reducerii dioxidului cu un metal la temperaturi mari.

NpO_2 se obține prin calcinarea la aer a hidroxidului (700°C) sau din alt compus chimic în condiții similare. NpO_2 este mai rezistent la acțiunea aerului decît UO_2.

Np_3O_8 rezultă din descompunerea termică la 300—450°C a unor compuși ai Np V în aer. Un exemplu este dineptunatul de amoniu care calcinat duce la același oxid.

Np_2O_5 este preparat prin încălzirea în vid a NpO_3H_2O, la 300°C.

Peroxidul de neptuniu precipită din soluția apoasă conținînd Np IV prin adăugarea H_2O_2. Dar Np V duce de asemenea la un peroxid de culoare brună preparat printr-un procedeu asemănător.

Hidroxizii Np se obțin prin diverse metode pornind de la starea de oxidare dorită. Din reacția Np III cu NH_4OH rezultă un hidroxid care însă se oxidează foarte rapid. Neptuniul tetravalent precipită hidroxidul corespunzător $Np(OH)_4$. Neptuniul pentavalent ca și cel hexavalent precipită hidroxizii corespunzători din soluțiile apoase ale ionilor lor prin adăugarea unui hidroxid.

Halogenurile neptuniului

NpF_3 este destul de greu de obținut din cauza ușurinței la oxidare cînd trece în NpF_4. Trifluorura se prepară din NpO_2 și HF în amestec cu H_2 la 500°C.

NpF_4 rezultă din reacția între NpO_2 și HF la 600°C dar în prezența O_2. Tetrafluorura hidratată mai poate fi precipitată din soluție de Np IV cu HF iar în prezența $NH_4F + HF$ se depune NH_4NpF_5. În prezența K^+ rezultă o fluorură dublă KNp_2F_9. Dacă în soluție se află și ioni de La^{3+} în prezența F^- atunci precipită o fluorură dublă hidratată de La și Np.

NpF_5 s-a obținut din reducerea NpF_6 cu iod din IF_5. Neptuniul pentavalent formează o serie de fluorocomplecși avînd formula generală M^INpF_6 și $M^I_2NpF_7$.

NpF_6 rezultă din tratarea NpF_4 cu F_2 printr-un procedeu similar întîlnit la UF_6, dar temperatura de reacție este 500°C. Produsul amintit este însă descompus de lumină spre deosebire de UF_6. Punctul triplu al NpF_6 este 55,1°C iar cel de fierbere 55,18°C. NpF_6 formează o serie de fluorocomplecși ca cel rezultat din reacția cu NaF la 400°C; Na_3NpF_8.

NpO_2F_2 este preparat printr-un procedeu întîlnit în cazul UO_2F_2 și anume pornind de la NpO_3H_2O și HF la 250°C. Un fluorocomplex similar cu cel de la uraniu are formula $K_3NpO_2F_5$.

Dintre clorurile neptuniului se cunosc o serie de compuși simpli sau clorocomplecși în compoziția cărora intră un alt element.

$NpCl_3$ este obținut din reducerea $NpCl_4$ cu H_2 la 450°C sau cu NH_3 la 400°C. Un alt procedeu pornește de la o hidrură tratată cu HCl. Produsul este de culoare albă și are o structură hexagonală.

$NpCl_4$, asemănător cu UCl_4 cu structură tetragonală se obține din NpO_2 sau oxalat, prin tratare cu CCl_4 la 500°C, sau din Np_2O_5 cu hexacloropropen. Compusul rezultat este higroscopic și solubil în solvenți polari. Prin hidroliză se transformă în oxiclorură $NpOCl_2$ izomorfă cu $UOCl_2$.

$NpBr_3$ de culoare verde se obține din reacția care are loc între NpO_2 și $AlBr_3$ la 400°C în prezența Al.

$NpBr_4$ brun-roșcată este produsă din interacțiunea NpO_2 cu $AlBr_3$. Compusul menționat este volatil, dar cu mărirea temperaturii se descompune. $NpBr_4$ formează o serie de hexabromocomplecși.

NpI_3 se obține pornind de la metal și iod la 500°C iar existența NpI_4 nu este încă definitiv stabilită.

Carbonați

În cazul Np V se cunoaște un carbonat complex de forma $K[NpO_2CO_3]$ precipitat din soluție apoasă alcalină. În exces de carbonat se poate ajunge la complexul $K_5[NpO_2(CO_3)_3]$

Azotați

Reacția dintre $NpCl_4$ și N_2O_5 duce la un azotat de forma $Np(NO_3)_4$ care mai poate avea atașate molecule de N_2O_5. Prin evaporarea unei soluții apoase azotice conținînd Np IV rezultă un azotat hidratat avînd formula $Np(NO_3)_4 2H_2O$.

Np V formează de asemenea azotați ca $NpO_2NO_3H_2O$ obținut prin evaporarea unei soluții neutre. Din concentrarea unei soluții diluate azotice rezultă $NpO(NO_3)_3 3H_2O$.

Np VI — ionul neptunil — formează azotați hidratați ca $NpO_2(NO_3)_2 2H_2O$ obținut prin evaporarea unei soluții azotice. În cazul Np VI se cunosc aducți care iau naștere cu N_2O_5 ca de ex. $NpO_2(NO_3)_2 N_2O_5H_2O$.

Fosfați

Prin adăugarea H_3PO_4 într-o soluție clorhidrică sau nitrică conținînd Np IV precipită un fosfat de forma $Np(HPO_4)_2\, x\, H_2O$ de culoare verde. Prin încălzirea fosfatului la 600°C rezultă un pirofosfat ca NpP_2O_7. Neptuniul hexavalent poate forma un fosfat $NpO_2HPO_44H_2O$ din care apoi se obțin fosfați dubli cu metalele alcaline sau alcalino-pămîntoase.

Sulfați

Neptuniul trivalent Np III formează un sulfat dublu $NH_4Np(SO_4)_2x\, H_2O$ de culoare albastră. Din soluția sulfurică conținînd Np IV cristalizează prin evaporare un sulfat hidratat de culoare verde. În schimb Np VI formează un alt tip de sulfați și anume săruri duble cu hexamina de cobalt.

Săruri ale acizilor carboxilici

Comparabil cu acetații uraniului cei ai neptuniului sînt mai puțin studiați. După datele de literatură se cunoaște un triacetat complex preparat din o soluție de acetat de sodiu și azotat de sodiu slab sulfurică în prezența neptuniului și a $KBrO_3$ oxidant la temperatura de 90°C cînd rezultă: $NaNpO_2(CH_3COO)_3$.

Dintre oxalații Np IV se menționează compusul care precipită din soluție nitrică de formulă $Np(OX)_2 6H_2O$ de culoare verde. Pentru a se evita oxidarea lui se adaugă acid ascorbic care menține Np IV ca atare. Solubilitatea produsului depinde de concentrația $H_2C_2O_4$ și desigur și a HNO_3 care este prezent.

Dacă $H_2C_2O_4$ se introduce într-o soluție clorhidrică de butanol conținînd Np V precipită oxalatul verde $NpO_2OXH \cdot 2H_2O$.

Neptuniul hexavalent precipită oxalatul respectiv din o soluție azotică oxidată cu $KBrO_3$ în care se adaugă H_2OX adică $H_2C_2O_4$.

O soluție neutră conținînd Np V precipită prin adăugarea EDTA un compus de formulă: $(NpO_2)_2H_2EDTA \cdot 5H_2O$.

Compuși obținuți cu β-dicetone

Din soluția apoasă conținînd Np IV se precipită prin adăugarea TTA-ului o sare complexă (chelat), iar cu acetil acetona rezultă un compus similar de formulă $Np(AA)_4$.

Alți compuși ai neptuniului

Neptuniul tetravalent formează cu 8-hidroxichinolina un compus de tipul NpL_4 iar cu Np V rezultă NpO_2L2H_2O. În prezența unui exces de ligand poate să ia naștere un anion complex.

Tropolona, care este o α-dicetonă, reacționează cu Np IV obținîndu-se pe această cale un complex chelatic roșu-brun de forma NpT_4.

Neptuniul tetravalent în soluție 8—12 M HCl formează cu clorura de tetraetilamoniu (12 M HCl) un compus care se depune și care are formula: $[(C_2H_5)_4N]_2 NpCl_6$ iar cu Np V și Np VI rezultă în condiții similare $[(C_2H_5)_4 N]_2NpO_2Cl_4$.

Neptuniul hexavalent mai poate fi precipitat de H_3AsO_4 ca $NpO_2HAsO_44H_2O$.

Compușii neptuniului dizolvați în diverse medii pot suferi schimbări importante sub influența radiațiilor. Astfel radiațiile UV dau o serie de reacții fotochimice. În mediu de alcool etilic în soluție de $HClO_4$ are loc un proces de reducere a Np VI și Np V la Np IV. În schimb în mediu de $HClO_4$ are loc un proces de oxidare a Np IV la Np V și apoi la Np VI, ultimul component depinzînd de concentrația acidului menționat. În soluții clorhidrice în prezența H_2O_2 are loc reducerea Np VI la Np V. În soluții sulfurice Np VI este redus sub influența radiațiilor UV în prezența alcoolului etilic la Np V și apoi la Np IV. Același efect reducător are loc și din mediu de HNO_3 în cazul Np VI în prezența radiațiilor UV dar nu și în cazul Np V. În schimb Np IV este oxidat în condițiile amintite.

Studiile actuale efectuate nu elucidează complet mecanismele de reacție care au loc în cazul reacțiilor fotochimice menționate. Cu toate acestea s-au obținut rezultate interesante care pot juca un rol important în chimia neptuniului. În ce privește randamentele realizate de asemenea încă nu s-au obținut rezultate definitive. După unele studii efectuate recent, randamentele cuantice ar fi similare cu cele ale plutoniului adică 0,01—0,05.

Prezența diverselor stări ale neptuniului în medii organice în cîmp puternic de radiații nucleare (Pu, PF) pot fi de asemenea afectate, comportare de care trebuie să se țină seama atunci cînd separarea are loc prin extracția cu solvenți. Literatura nu dă date suficiente privind procesele posibile care au loc în aceste condiții.

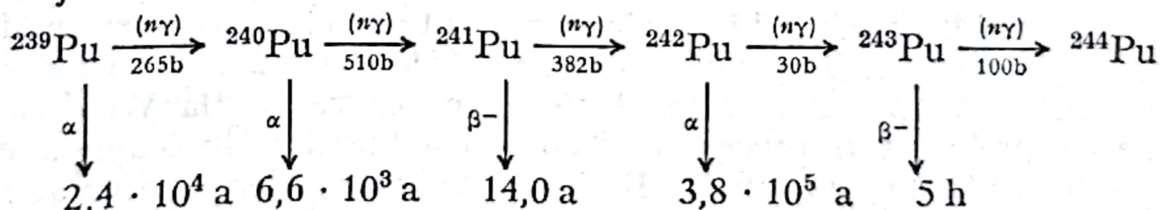
BIBLIOGRAFIE

1. W. SEELMANN-EGGBERT, G. PFENNIG, H. MUNZEL, „Nuklidkarte", Der Bundesminister für Wissenschaftliche Forschung, Bonn, 1968
2. F. BUNUS, „Chimie nucleară", Editura Științifică, București, 1976.
3. F. S. MARTIN, G. L. MILES, „Chemical Processing of Nuclear Fuels", Butterworths, London, 1958
4. G.T. SEABORG, J. J. KATZ, „The Actinide Elements", McGraw Hill, New York, 1954
5. J. F. FLOGG, „Chemical Processing of Reactor Fuels", Acad. Press, New York, 1961.
6. F. T. BUNUS, *Radiochimica Acta*, **15**, 118 (1971)
7. M. GERMAIN, D. GOURISSE, M. SOUGNEZ, *J. of Inorg. and Nuclear Chemistry*, **32**, 245 (1970)
8. G. H. COLEMAN, „Radiochemistry of Plutonium", NAS-NS 3058, USAEC 1965
9. O. L. KELLER Jr., *Radiochimica Acta*, **25**, 211 (1978)
10. C. KELLER, „The Chemistry of Transuranium Elements", Verlag Chemie, Weinheim, 1971
11. W. W. SCHULZ, G. E. BENEDICT, „Neptunium 237", Production and Recovery, AEC-TID-25955, 1972
12. J. G. MOORE, *ORNL*, **4348**, (1969)
13. F. NAKAMURA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 402 (1960)
14. V. I. ZEMLIANUHIN, G. P. SAVOSKINA, M. F. PUSLENKOV, *Radiohimia*, **6**, 714 (1964)
15. D. F. PEPPARD, G. W. MASON, *Nucl. Sci. Eng.*, **16**, 382 (1963)
16. E. K. HYDE, I. PERLMAN, G. T. SEABORG, „The Nuclear Properties of the Heavy Elements", II, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1964
17. A. BETHELLIER, *Bull. Inform. Sci. Tech.*, **217**, 7 (1976)
18. T. W. NEWTON, *J. Phys. Chem.*, **8**, 1655 (1970)
19. G. A. BURNEY, *Nuclear Appl.*, **4**, 217, (1968)
20. K. W. BAGNALL, J. B. LAIDLER, *J. Chem. Soc.*, **2693**, (1964)
21. R. N. MULFORD, „Thermodynamics", Vienna Symposium, IAEA, 1965
22. J. C. SULLIVAN, D. COHEN, J. C. HINDMAN, *J. American Chem. Soc.*, **76**, 4275 (1954)
23. J. LAIDLER, *J. Chem. Soc.*, (A) **780** (1966)
24. D. S. GORBENCO-GERMANOV, R. A. ZENKOVA, *J. Neorg. Himii*, **11**, 282 (1966)
25. J. L. RYAN, W. E. KEDER, *Adv. Chem. Ser*, **71**, 335 (1967)
26. M. O. MEFODEVA, A. D. GELMAN, *Radiohimia*, **13**, 597 (1971)
27. G. KOCH, *Chemiker Ztg.*, **101**, 64 (1977)
28. K. W. BAGNALL, „Lanthanides and Actinides", Butterworths, London, 1972
29. P. PASCAL, „Nouveau Traité de Chimie Minerale", XV, Mason, Paris, 1962

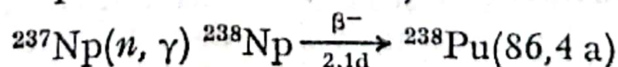
Capitolul 7

PLUTONIU

Existența plutoniului ca element a fost prevăzută odată cu descoperirea ^{239}Np despre care se știa că emite radiații β^-. Kennedy, Seaborg, Wahl, Segre au stabilit prezența elementului 94 într-o reacție nucleară de tipul (d, $2n$) cu ^{238}U rezultînd ^{238}Np. Dar acesta din urmă este radioactiv, emițînd radiații β^-, trece în izotopul ^{238}Pu. Mult mai important însă este un alt izotop al plutoniului ^{239}Pu care ia naștere în reactorul nuclear în urma capturii unui neutron lent de către ^{238}U care la rîndul său devine ^{239}U. Acesta din urmă prin dezintegrări β^- succesive trece în izotopul amintit. ^{239}Pu are o comportare similară cu ^{233}U și ^{235}U adică fisionează sub acțiunea neutronilor lenți. Datorită acestei calități este produs actualmente în cantități apreciabile pe cale artificială în reactorii nucleari unde poate fi el însăși combustibil sau obținut în stare pură prin prelucrări chimice laborioase face parte din armamentul nuclear. Obținerea bombei atomice este mai ușor realizabilă dacă se pornește de la ^{239}Pu deoarece acesta se obține prin separări chimice din barele de uraniu iradiate în reactor comparabil cu ^{235}U a cărui separare este posibilă doar prin metode fizice mult mai costisitoare și greu de realizat tehnic. Odată produs în reactor ^{239}Pu poate rămîne ca atare, poate fisiona sau poate suferi o serie de reacții nucleare din care rezultă și alți izotopi ai săi. Fiecare proces este caracterizat prin secțiunea eficace și tipul de emisie cu timpul de înjumătățire al său. Aceste procese sînt redate mai jos:



În reactorul nuclear pornind de la plutoniu se pot obține și alți izotopi ai săi. Astfel s-a preparat ^{238}Pu de mare interes în medicină și tehnică. Dar ^{238}Pu se mai produce în reactorul nuclear bombardînd ^{237}Np cu neutroni lenți după următoarea reacție nucleară:



$$^{237}\mathrm{Np}(n, \gamma)\ ^{238}\mathrm{Np} \xrightarrow[2,1\mathrm{d}]{\beta^-} {}^{238}\mathrm{Pu}(86,4\ \mathrm{a})$$

Masa atomică a elementului poate însă să varieze funcţie de tipul de reactor şi de durata reacţiilor nucleare care produc ^{240}Pu şi ^{241}Pu. În schimb ^{242}Pu a fost preparat în cantităţi acceptabile bombardînd ^{241}Am cu neutroni. Pe de altă parte ^{242}Am se dezintegrează parţial la ^{242}Pu prin captură K. Prezenţa ^{239}Pu în natură este justificată de neutronii existenţi în mediu de uraniu. Neutronii necesari provin din fisiunea spontană a ^{238}U, fisiunea indusă a ^{235}U şi din reacţia (α, n) în elemente uşoare care însoţesc minereurile. Neutronii de origine cosmică sînt practic neglijabili.

7.1. INTRODUCERE

Exceptînd utilizarea lui în armamentul nuclear, din păcate într-un număr crescînd de ţări, nu trebuie uitat că rezultă dintr-o separare chimică, plutoniul se va folosi fără nici un dubiu în reactorul nuclear cu neutroni rapizi cu recircularea lui. Deja este prezent şi folosit în scopuri paşnice în unele centrale nucleare şi astăzi este produs în cantităţi de zeci de tone. Separarea lui pe cale chimică pune totuşi mari probleme legate de radioactivitatea imensă care intervine cît şi de deşeurile radioactive rezultate.

Aşa cum s-a amintit plutoniul rezultă în reactorii nucleari şi deoarece în prezent se preferă alimentarea cu combustibil nuclear proaspăt *„once through"* cantităţi mari din acest element se acumulează în bazinele de depozitare a combustibilulului radioactiv epuizat. Dar depozitarea acestuia devine o problemă ţinînd seama de cantităţile mereu crescînde care rezultă. Se aproximează că în 1977 cantitatea de plutoniu exprimat în metal prezentă în depozite este de 1600 tone deci o cantitate substanţială de materie primă pentru reprocesare. Datorită numărului mare de centrale nucleare în funcţiune şi în construcţie această cantitate va deveni în 1990 cca 15 000 t/an. Reprocesarea este încă într-un stadiu iniţial şi nu depăşeşte (1977) 10%, în mare parte datorită opoziţiei opiniei publice. Această opoziţie este numai parţial justificată deoarece observaţiei principale privind radioactivitatea enormă care se manipulează cu pericolele contaminării mediului intervin în prezent şi factori argumentînd în favoarea reprocesării. Tehnologia actuală (1979) demonstrează că pericolele menţionate pot fi evitate. Astfel uzine ca cea de la Windscale (Anglia) a prelucrat (reprocesat) 18 000 t combustibil tip Magnox ca şi cca 10 000 t în Franţa (1977). Desigur gradul de ardere pentru acest tip de combustibil (reactori cu uraniu slab îmbogăţit-moderator grafit-fluid răcire gaz) este mult mai mic şi în consecinţă şi cantitatea de plutoniu mai redusă dar trecînd la reactori cu apă unde valorile amintite sînt mai mari procedeul este practic acelaşi. Experienţa cîştigată în primul caz a fost deci extinsă şi la combustibilul rezultat de la reactori LWR dovedindu-se sigură în procesele de retratare (reprocesare). În

eventualitatea reprocesării combustibilului epuizat rezultat în reactori cu neutroni rapizi FBR gradul de ardere fiind mult mai mare cantitatea de plutoniu și radioactivitatea vor fi mai mari. În URSS s-au efectuat studii privind reprocesarea atît a combustibilului nuclear epuizat rezultat din centrale termice (neutroni) cît și din reactori FBR. Din aceste studii se ajunge la concluzia că vor fi necesare intervale de timp diferite pentru fiecare tip de combustibil și că este mai potrivit să se efectueze separarea unor PF ca și elemente transuraniene. În cazul reprocesării elementelor combustibile provenite de la FBR sînt necesare scheme de retratare diferite.

Argumentul principal contra reprocesării este de natură tehnologică (desigur legat de contaminarea mediului) dar tehnologia prezentă asigură o securitate suficientă. În afară de aceasta se susține că rezervele de uraniu sînt suficiente pentru a nu fi necesară reprocesarea, însoțită desigur de reciclare. Criza petrolului însoțită de creșterea vertiginoasă a prețului acestuia a dus la un interes mărit pentru centralele nucleare electrice cu creșterea accentuată a consumului de uraniu datorită principiului *„once through"*. Cu toate rezervele existente de uraniu, așa cum s-a mai arătat în Capitolul 6, prețul uraniului a început și el să crească și dacă și necesitățile vor fi mărite se va putea ajunge și aici la o criză. Fără reprocesare și reciclare o mare cantitate de combustibil nuclear este risipită. Așadar reprocesarea se impune de pe acuma căci 95% din energia ce s-ar putea recupera din uraniu nu este utilizată într-o primă ardere. Reprocesarea și reciclarea vor duce la o economie de 30% uraniu și 20% din lucrul de separare. Desigur cu reactorii FBR economiile vor fi mult mai mari ori viitorul le aparține lor dar bineînțeles asociați cu reprocesarea.

Un alt argument în favoarea reprocesării este însăși faptul că uraniul și plutoniul nu vor crea o problemă de depozitare deoarece aceste elemente se vor recicla, ci doar PF care se acumulează vor fi tratate, apoi aduse la o formă solidă și depozitate. Altfel se vor acumula cantități enorme de combustibil nuclear care vor impune automat reprocesarea căci numai aceasta va rezolva problema într-un timp mai îndelungat.

Cu toate acestea se vor acumula cantități apreciabile de materiale radioactive care se vor depozita o perioadă de timp îndelungată în locuri sigure permanent controlate, dar despre acest subiect se va discuta mai departe în acest capitol.

Un argument contra reprocesării este legat de proliferarea armelor nucleare și de aici descurajarea metodei. Construcția unei uzine de reprocesare nu este un lucru ușor și necesită un timp îndelungat dar oricare ar fi dificultățile create, în prezent există suficiente cunoștințe pentru a putea produce plutoniu și fără îndoială și alte țări se vor alătura producătorilor așa că soluția problemei trebuie să fie de altă natură.

Dacă Statele Unite își mențin actuala politică de descurajare a reprocesării ele vor consuma mare parte din rezervele mondiale de uraniu.

Ținînd seama de acest lucru țările europene industrializate, mari consumatoare de energie, ca și Japonia, acordă o atenție mare reprocesării. Societatea engleză BNFL a prelucrat mari cantități de uraniu epuizat cum s-a mai arătat la Windscale unde se fac modificări pentru a se putea reprocesa combustibil pe bază de oxid. Franța posedă două uzine de reprocesare; UP 1 a funcționat la Marcoule din 1958 și UP-2 la La Hague ambele prelucrînd 1000 t/an U fiecare. Prelucrarea combustibilului de la reactori LWR necesită introducerea unor modificări pentru pretratare și în final uzina UP-2 modificată va prelucra 800 t/an U. În RFG există un pilot WAK care a permis proiectarea unei uzine de 1400 t/an U. Anglia va construi uzina Thorp-1 la Windscale cu o capacitate de 1000 t/an U. Cogema (Franța) proiectează uzina UP-3 care va putea reprocesa 6000 t/10 ani uraniu. Acestea sînt doar cîteva proiecte realizate sau realizabile într-un viitor apropiat și ele demonstrează importanța preocupărilor.

Japonia care nu numai că nu posedă zăcăminte de combustibil clasic și în consecință își dezvoltă un program susținut de centrale nucleare, nu posedă nici uraniu ca celelalte țări industrializate. Acest lucru s-a reflectat într-un program susținut de cercetare la scară pilot astfel că există o experiență de zece ani privind reprocesarea atît a combustibilului din reactori termici cît și FBR. Trebuie subliniat că în 1977 în Japonia existau 13 centrale nucleare cu o putere instalată de 7,4 GW(e) și alte 12 centrale sînt în construcție (10 GW(e)) și în 1990 vor exista 90 GW(e) instalați. Necesarul de uraniu pentru acest program pretențios este foarte mare așa că se explică și în acest caz interesul pentru arderea rațională a uraniului și accentul pe reactori FBR. Concluzia este clară, o ardere rațională presupune reprocesare cu reciclare.

Introducerea reactorilor FBR la scară mare se va produce în jurul anului 2000 iar pînă atunci vor predomina reactorii LWR, atît de tip PWR cît și BWR. Actualmente pretutindeni se construiesc reactori de tip LWR și probabil că nu vor interveni schimbări atît timp cît nu se duce lipsă de uraniu îmbogățit.

Introducerea combustibilului de tip $^{233}U/Th$ ar aduce o serie de avantaje de care s-a mai vorbit printre care în afară de factorul de conversie supraunitar (reactor termic) ar rezulta componente α emițătoare de viață lungă mult mai puține. Dezavantajul, principal din punct de vedere tehnologic, radioactivitatea ^{232}U, ar putea fi un avantaj din punct de vedere al proliferării. Combustibilul pe bază de ^{233}U necesită pentru manipulare o protecție deosebit de importantă: în aceasta ar consta avantajul împotriva proliferării. O soluție similară s-a propus și în cazul combustibilului pe bază de plutoniu, o contaminare a lui. Dar de fapt și plutoniul necesită în manipularea lui o aparatură cu o protecție sofisticată.

Cele enumerate în partea introductivă duc la justificarea și în viitor la necesitatea reprocesării adică a procedeului chimic folosit pentru a separa ^{239}Pu și a-l reintroduce sub formă de combustibil nuclear.

Aşa cum s-a arătat în Capitolul 1, plutoniul face parte din grupa actinidelor, adică din seria elementelor care îşi completează pătura electronică $5f$ similar cu lantanidele unde electronii intră pe pătura $4f$, păturile exterioare rămînînd constante. În partea introductivă s-au arătat asemănările existente între actinide şi lantanide. Măsurătorile de susceptibilitate magnetică confirmă acest lucru. Valorile acesteia la 20°C pentru ionii Pu III şi Pu IV sînt $370 \cdot 10^{-6}$ şi $1610 \cdot 10^{-6}$. Măsurătorile efectuate pe PuF_4 confirmă şi ele comportarea amintită. Măsurătorile de rezonanţă paramagnetică ca şi cele din spectrele optice precum şi alte metode moderne duc la un spin nuclear de 1/2. Pe baza determinărilor efectuate s-a stabilit configuraţia electronică în stare fundamentală aşa cum de fapt s-a arătat în partea introductivă, care este $5f^6 7s^2$. Studii mai recente au arătat că energia electronilor $5f$ se află sub cea a celor $6d$ astfel că dacă atomul de plutoniu conţine electroni $6d$ ionul este mai puţin sigur că îi mai conţine. Asemănarea comportării chimice a plutoniului cu lantanidele, respectiv samariu, este valabilă numai pentru starea trivalentă. Actinidele trivalente ca şi lantanidele prezintă spectre de absorbţie foarte înguste, ascuţite, primele fiind mult mai intense. Deosebirea fundamentală între plutoniu şi lantanide constă în uşurinţa cu care primul trece dintr-o stare de oxidare în alta. În timp ce pentru lantanide starea trivalentă de oxidare este stabilă, pentru plutoniu aceasta este patru, pentru toriu patru iar pentru uraniu şase. Explicaţia se află de asemenea în mica diferenţă energetică între nivelele $5f$ şi $6d$, spre deosebire de lantanide, unde între $4f$ şi $5d$ există o variaţie energetică mai accentuată.

O altă asemănare cu lantanidele este contracţia razei ionice şi atomice explicată tot de electronii păturii $5f$. Rolul acestui fenomen este foarte însemnat în formarea complecşilor şi la separarea lor chimică. Raza cationică a plutoniului este cuprinsă între 0,90—0,94, depinzînd şi de anion ca şi de faptul că se află ca Pu III sau Pu IV. Analogul Pu III este Sm III iar diferenţa între razele lor ionice este foarte mică.

7.2. PROPRIETĂŢI NUCLEARE

Prin însăşi faptul că plutoniul este un element radioactiv obţinut pe cale artificială în reactorul nuclear a fost necesar ca o parte dintre proprietăţile sale nucleare să apară din cele discutate pînă acuma în partea introductivă.

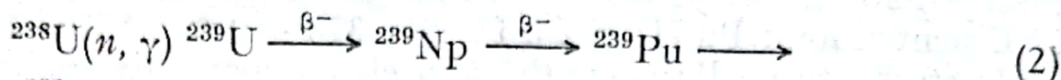
Actualmente se cunosc izotopi ai plutoniului cu mase cuprinse între 232—246 obţinuţi în diverse reacţii nucleare toţi fiind radioactivi. Mare parte dintre aceştia se produc în reactorul nuclear. Dintre procesele nucleare care au loc în reactor se menţionează fisiunea ^{235}U sub acţiunea

neutronilor termici. Fisiunea acestuia este însoțită de cca 2,5 neutroni pentru fiecare act, așa cum indică reacția de mai jos (valori medii):



$$^{235}U + n \longrightarrow PF + 2{,}5\,n + 200\ MeV \qquad (1)$$

Un neutron este necesar întreținerii reacției în lanț iar din restul de 1,5 o parte sînt capturați în ^{238}U conform reacției:



$$^{238}U(n, \gamma)\ ^{239}U \xrightarrow{\beta^-} {}^{239}Np \xrightarrow{\beta^-} {}^{239}Pu \longrightarrow \qquad (2)$$

La rîndul său ^{239}Pu este și el material fisionabil căci fisionează cu neutronii lenți (termici) producînd în medie 2,9 neutroni după o reacție similară cu (1). Dar ^{239}Pu produce fisiune numai cu 72% din neutronii bombardanți restul de 28% sînt capturați ducînd la ^{240}Pu care la rîndul său este material fertil. ^{240}Pu captează un neutron și se transformă în ^{241}Pu. Acesta din urmă se poate dezintegra prin emisie de radiații β^- cu un timp de înjumătățire $T_{1/2} = 14$ a și trece în ^{241}Am. Prin absorbția neutronului există însă și probabilitatea, de peste 70%, să fisioneze iar restul să-l captureze ducînd la ^{242}Pu care însă este un nuclid parazit. ^{241}Pu emite 3,3 neutroni în procesul fisiunii. ^{240}Pu are o secțiune eficace de captură pentru neutron de 100 ori mai mare decît ^{238}U așa că ^{241}Pu fisionabil produs menține reactivitatea constantă deși ^{239}Pu este „ars" în reactorul nuclear. ^{239}Pu este cel mai important izotop al plutoniului din punct de vedere nuclear. Acesta este un emițător α și are $T_{1/2}$ de $2{,}44 \cdot 10^4$ a dar procesul dezintegrării α nu are loc pe nivelul fundamental stabil, așa că dezactivarea se face în continuare prin cuante γ. Secțiunea eficace de captură este de 265,7 b iar cea de fisiune 742,4 b comparabil cu valorile respective ale ^{235}U de 100,5 b și 579,5 b sau ale ^{323}U de 48,6 b și 527,7 b.

^{241}Pu care este fisionabil este un β^- emițător dar se mai dezintegrează parțial și prin emisie α urmată în continuare de tranziții γ. Secțiunile eficace de captură și fisiune sînt de respectiv 382 b și 1009 b. ^{242}Pu este un α emițător cu un $T_{1/2}$ de $3{,}8 \cdot 10^5$ a care nu are caracter nici de material fertil nici nu este fisionabil. ^{243}Pu este un emițător β^- care rezultă și el în reactorul nuclear. Ca urmare amestecul de izotopi din elementul plutoniu va fi diferit funcție de timpul de iradiere, flux și de natura reactorului nuclear. Iradierea ^{239}Pu cu neutroni termici va duce la formarea izotopului nefisionabil ^{240}Pu. Dacă timpul de iradiere este scurt el este considerat parazit cu toate că din el va rezulta ^{241}Pu fisionabil. ^{242}Pu și ^{243}Pu sînt de asemenea izotopi paraziți, ultimul se dezintegrează rapid trecînd în ^{243}Am cu o secțiune eficace de captură apreciabilă.

7.3. OBȚINEREA PLUTONIULUI ÎN REACTORUL NUCLEAR

Din cele discutate pînă acum s-a remarcat faptul că plutoniul se obține în reactorul nuclear în cantități apreciabile ca urmare a reacției nucleare de captură a neutronului de către ^{238}U și a două emisii β^-

succesive. În reactorul nuclear reacția în lanț este întreținută de fisiunea ^{235}U în varianta menționată pînă acum. În procesul fisiunii se degajă o energie enormă și rezultă PF. Pe de altă parte elementele combustibile sînt supuse unor acțiuni deosebit de puternice din partea radiațiilor nucleare ca și a neutronilor. Elementul combustibil se află desigur protejat într-o manta specială rezistentă la coroziune și la mediul puternic radioactiv. Treptat izotopul fisionabil care în cazul de față este ^{235}U pentru un reactor termic se consumă rezultînd totodată PF din care unele ca PR sînt produse cu un randament mare. Dar PR posedă secțiuni eficace de captură enorme pentru neutronii termici reducînd deci fluxul acestora. Dacă procesul se continuă fără a se înlocui barele combustibile se poate ajunge la situația în care cantitatea PF fiind prea mare reduce simțitor fluxul de neutroni și eventual oprește chiar reactorul. Printre PF rezultă însă și gaze care vor produce tensiuni în elementul combustibil ducînd la deteriorarea lui. Fluxul puternic de neutroni și alte radiații provoacă de asemenea defecte cu intercalarea în structură a elementelor noi formate ca urmare a fisiunii. Tensiunile mecanice, coroziunea, defectele etc. pot duce la fisuri în mantaua protectoare a elementului combustibil, cu contaminarea mediului, a moderatorului și chiar a fluidului de răcire. Pe de altă parte consumul de material fisionabil trebuie luat și el în considerare. Toți acești factori; de natură mecanică, chimică, nucleară etc. concură în a se ajunge la situația în care elementul combustibil iradiat (epuizat) trebuie îndepărtat după un timp prestabilit și înlocuirea lui cu altul nou. Îndepărtarea acestor elemente se face cu multă precauție cu mașini special ecranate de încărcare-descărcare, deoarece intervin radioactivități enorme caracteristice elementelor combustibile epuizate. Pentru acest motiv acestea sînt depozitate în bazine special amenajate și stivuite sub protecție de apă care ecranează împotriva radiațiilor nucleare. Depozitarea poate dura mai multe luni sau ani, timp în care mare parte din radioactivitate a dispărut ca urmare a dezintegrării izotopilor de viață scurtă. Dar chiar după această perioadă radioactivitatea remanentă este încă foarte mare așa că elementele respective sînt transportate în altă parte fie pentru reprocesare fie pentru o depozitare mai îndelungată. Așa cum s-a văzut, aceste bare combustibile epuizate conțin un material fisionabil prețios ^{239}Pu.

În continuare se pune deci problema recuperării plutoniului rezultat ca și a uraniului încă neutilizat, respectiv a materialului fertil. Barele combustibile epuizate în reactor sînt îndepărtate fie în alternativa că au apărut deteriorări fie pentru considerente de natură nucleară, deja menționate. În cazul reactorilor omogeni cînd combustibilul nuclear se află dizolvat într-un fluid, acesta se poate scoate continuu din reactor iar produsele de fisiune volatile sînt eliminate. În diverse variante există și posibilitatea eliminării PF cu secțiune de captură mare (schimb ionic). Combustibilul nuclear folosit în reactorii eterogeni se epuizează treptat, astfel că după înlocuirea lui, odată scos din reactor va urma un tratament

chimic care să permită separarea completă a PF de materialul fertil și fisionabil care s-a format în procesele nucleare. Pe de altă parte este necesară uneori separarea completă a materialului fisionabil nou format de cel fertil ex: ^{239}Pu de ^{238}U alteori acestea două elemente pot fi separate de restul PF împreună, funcție de tipul de combustibil ce se va folosi.

După așa-numita perioadă de răcire a elementelor combustibile epuizate radioactivitatea remanentă este încă foarte mare deoarece se află prezenți PF cu viață de ordinul zilelor-anilor. Dintre PF de viață lungă se amintesc următoarele: PR, ^{103}Ru, $^{106}Ru-^{106}Rh$, $^{95}Zr-^{95}Nb$, ^{141}Ce, $^{144}Ce-^{144}Pm$, ^{85}Kr, $^{90}Sr-^{90}Y$, ^{140}La, ^{140}Ba, ^{147}Pm, $^{129}Te^{m}-^{129}Te$, ^{91}Y, $^{137}Cs-^{137}Ba$ etc. Separarea acestora de ^{239}Pu, sau de materialul fertil trebuie să se facă cu un factor de decontaminare de 10^7 (raportul dintre radioactivitatea inițială și finală în produs).

7.4. ATACUL ELEMENTELOR COMBUSTIBILE

Elementele combustibile epuizate dar puternic radioactive sînt transportate la o uzină de reprocesare unde sînt dirijate la secția recepție și depozitate pînă urmează a fi prelucrate chimic. Această secție poate depozita o cantitate de elemente combustibile epuizate care pot fi prelucrate timp de doi ani de către uzina chimică. Containerele care conțin combustibilul epuizat sînt aduse la recepție unde sînt descărcate în bazine cu apă. Containerele ca și utilajele sînt decontaminate. Elementele combustibile sînt transportate cu un pod rulant în bazine cu apă pentru a reduce radiația emisă. Se presupune că un strat de apă de minimum 3 m este necesar pentru asigurarea unei ecranări suficiente. Bazinele sînt căptușite cu oțel inoxidabil iar eventualele scăpări sînt captate astfel că nimic nu poate fi evacuat la canalizare sau infiltrații. Spațiul de deasupra bazinului este bine ventilat. Barele defecte sînt identificate și transferate într-un container închis etanș și apoi introdus într-un bazin cu apă. Restul elementelor combustibile sînt depozitate în coșuri speciale care intră în rackuri amenajate la o geometrie care să evite atingerea masei critice. Prin aceasta se înțelege alegerea unei geometrii și a unei cantități de combustibil nuclear care nu ar permite inițierea unei reacții în lanț cu caracter exploziv redus și emisie de neutroni. După o perioadă de „răcire“ elementele combustibile menționate sînt transferate la o mașină specială ecranată prin intermediul căreia este alimentată secția de reprocesare. Aici toate operațiile sînt controlate din exterior, printr-un perete gros de ecranare și totodată etanș, asigurînd în acest fel protecția contra radioactivității enorme a mediului. Celulele în care se efectuează operațiile sînt aranjate în ordinea prelucrării. La un cap există celula în care se fac operațiile mecanice prin care se elimină fizic mantaua protectoare a combustibilului nuclear epuizat. Urmează apoi celula în care

are loc dizolvarea elementului combustibil, iar în continuare sînt aranjate celulele de ajustare a soluţiilor. Alte celule sînt situate în continuare pentru executarea altor operaţii iar apoi are loc extracţia cu solvenţi organici, secţia de spălare (scrub) şi în final striparea urmată de purificări finale etc. În partea iniţială a instalaţiei trebuie deci preparată o soluţie corespunzătoare procesului de extracţie cu solvenţi iar aceasta este precedată de secţia mecanică care asigură desfacerea tecilor, izolaţiilor etc. de aşa manieră ca la dizolvare să intre doar combustibilul neprotejat. Această secţie (*head-end*) este prevăzută cu toate utilajele pentru a face faţă oricărui tip de combustibil nuclear, atît ca dimensiuni cît şi ca materiale de construcţie a tecilor, protecţiilor de aliaje etc. (aluminiu, magnox, oţel inoxidabil, zirconiu, aliaje pe bază de zirconiu). Totodată combustibilul nuclear poate fi în diverse forme chimice; aliaje, uraniu metal, oxizi simpli de uraniu, oxizi mixti etc.

Vasul de dizolvare poate solubiliza o cantitate de combustibil nuclear de pînă la 1 tonă dar al cărei conţinut în ^{235}U nu trebuie să depăşească valoarea 1,5% şi pentru motive de criticalitate are forma de tub iar reactivul de atac este recirculat printr-un alt vas avînd capacitatea de cîţiva m^3. În tot timpul acestor operaţii cît şi după trecerea soluţiei la vasul de ajustare se fac controale analitice riguroase pentru a se evita concentraţiile critice. După ajustare, soluţia este trecută la bateria de extractoare.

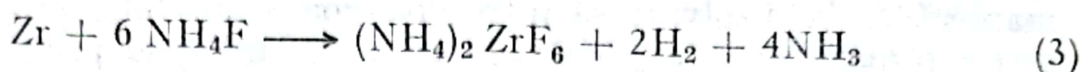
Există cazuri cînd teaca protectoare a elementului combustibil epuizat este eliminată mecanic uşurînd pe această cale dizolvarea şi realizînd totodată o economie de reactivi de atac. Alteori acest lucru nu este posibil deoarece chiar elementul combustibil este constituit din aliaje sau plăcile protectoare sînt intercalate de aşa manieră că eliminarea lor mecanică nu este posibilă. În acest caz întreg elementul urmează a fi dizolvat împreună cu constituenţii săi.

Unul dintre reactivii de atac frecvent întîlnit este acidul azotic care dizolvă cu uşurinţă uraniul fie sub formă metalică fie ca dioxid, în ambele cazuri rezultînd azotat de uranil. Atacul metalului cu acid azotic duce la vapori nitroşi eliberaţi în proces, care trebuie captaţi şi recuperaţi. Introducînd însă oxigen în timpul atacului dizolvarea are loc fără degajarea oxizilor nitroşi. Aliajele uraniului cu aluminiu nu sînt atacate de acidul azotic, dar pentru ca procesul să aibă totuşi loc, se adaugă cantităţi reduse din o sare mercurică. Astfel se formează un film amalgamat care reacţionează cu acidul azotic rezultînd azotaţi de aluminiu şi mercur. Mercurul sub forma ionică are o acţiune catalitică căci este redus la mercur şi amalgamează cum s-a arătat suprafaţa de aluminiu. Aluminiul se mai poate dizolva în sodă caustică cînd se separă de uraniul care apoi se atacă cu acidul azotic.

Aliajele uraniului cu zirconiul sînt parţial atacate de acidul azotic ducînd uneori la un oxid care poate exploda. Prezenţa unor cantităţi

mici de ion F^- ușurează atacul acid, eliminînd celelalte dificultăți. Zirconiul se dizolvă ușor în acid fluorhidric.

Reactoarele moderne folosesc mult zirconiul sau aliajele sale în protecția elementelor combustibile. Dizolvarea acestuia se face într-un mod elegant după procedeul zirflex care constă în utilizarea ca reactiv de atac a unei soluții 6 N NH_4F. Reacția de solubilizare a zirconiului este dată mai jos:



$$Zr + 6\,NH_4F \longrightarrow (NH_4)_2\,ZrF_6 + 2H_2 + 4NH_3 \qquad (3)$$

De obicei combustibilul nuclear se află sub forma de UO_2 care cu reactivul menționat va duce la UF_4 insolubilă. Pelicula de UF_4 formată pe suprafața UO_2 va proteja împotriva unui atac mai avansat.

În cazul oțelurilor inoxidabile ca și al altor aliaje care nu pot fi aduse în soluție prin metodele amintite se folosește în ultimă instanță apa regală, adică un amestec de $HNO_3 + HCl$. Desigur acest amestec este deosebit de corosiv iar după terminarea reacției de dizolvare, ionul Cl^- trebuie eliminat încă înainte de a se trece la extracția cu solvenți. Această eliminare este posibilă trecînd prin soluție vapori de acid azotic (azeotrop) de 15,2 M care antrenează ionul Cl^-. Printr-un proces electrolitic elementul combustibil conținînd oțel inoxidabil poate fi dizolvat în HNO_3 la anod.

Un procedeu general aplicat *„chop and leach"*, cînd elementul combustibil cu teaca protectoare nu se dizolvă în acid azotic (zirconiu, aliaje zirconiu, oțel inoxidabil), constă în a tăia în bucăți mici proba, după care urmează atacul acid. Acidul azotic va dizolva deci numai uraniul iar bucățile de oțel inox zirconiu etc. neatacate se decontaminează, se spală, se presează și se trimit la deșeuri. Uraniul se află în general ca UO_2.

Reactivii amintiți dizolvă cu ușurință combustibilul nuclear și chiar elementele constituente. Prezența ionului F^- poate uneori dăuna și atunci acesta poate fi complexat de ionul Al^{3+} cînd se formează un compus covalent foarte stabil AlF_6^{3-}.

S-a mai amintit că aluminiul poate fi ușor atacat de alcalii formînd aluminați solubili, cu amoniacul rezultă numai hidroxidul insolubil. Hidroxidul are proprietăți amfotere. Aluminații hidrolizează foarte ușor chiar în prezența CO_2 cînd se depune hidroxidul.

În cazul aliajelor uraniului cu molibdenul, atacul cu acid azotic este de asemenea eficace dar uneori poate cristaliza acidul molibdenic. O îndepărtare a lui se poate face cu fosfat de amoniu cînd precipită fosfomolibdatul.

În unele elemente combustibile s-a utilizat beriliul care este un element prețios și deci trebuie recuperat. Beriliul metalic nu se dizolvă în acidul azotic dar se dizolvă în acidul clorhidric și sulfuric. La fel ca aluminiul se dizolvă în alcalii. Oxidul de beriliu este foarte inert, nu se dizolvă în acizi doar acidul fluorhidric concentrat îl atacă și-l dizolvă.

Carburile de uraniu si plutoniu pot fi aduse în soluție cu acizii minerali, din reacție rezultînd hidrocarburi, hidrogen și sarea corespunzătoare.

În timpul atacului barelor combustibile epuizate, sînt eliberate gaze radioactive ca ^{85}Kr și ^{129}I. De asemenea sînt eliberate componente care conțin ^{14}C și tritiu. ^{85}Kr ca și tritiul trebuie eliminate prin coșuri înalte în atmosferă pentru a se asigura o diluție corespunzătoare altfel este necesară eventuala lor reținere.

7.5. SEPARAREA COMPONENTELOR DIN BARELE DE URANIU EPUIZATE

Barele de uraniu epuizate scoase din reactor și aduse în soluție după cum s-a descris la punctul 7.4 urmează a fi prelucrate chimic (reprocesare) în vederea separării uraniului, plutoniului și PF. Actualmente singurele metode care și-au găsit o largă răspîndire sînt cele bazate pe extracția cu solvenți organici. Dintre acestea predomină procesul „Purex“ care pornește de la folosirea ca extractant a TBP-ului în petrol (kerosen).

7.5.1. PROCEDEUL „PUREX“ CU TBP

Principiul ca și mecanismul extracției cu TBP a fost descris în Capitolul 5 în cadrul afinării uraniului. Azotații formează cu actinidele specii solvatate, neionizate și nehidratate dar cu un număr specific de molecule de TBP pentru a forma numărul de coordinație 6. Astfel s-a văzut că în cazul U VI se formează specii solvatate $UO_2(NO_3)_2 2TBP$ iar pentru Pu VI se obțin compuși similari.

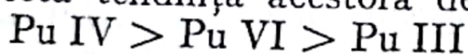
U IV și Pu IV formează speciile: $U(NO_3)_4 2TBP$ și $Pu(NO_3)_4 2TBP$ în care numărul de coordinație este 6. Speciile menționate sînt ușor extrase în TBP.

Pu III este extras ca $Pu(NO_3)_3 3TBP$, însă în cantități mult mai mici ținînd seama că el prezintă tendința cea mai scăzută de a forma specii complexe. În timp ce Pu IV se extrage mai bine decît U IV, pentru U VI situația este inversată, acesta extrăgîndu-se mai bine decît Pu VI. Rolul HNO_3 ca și a azotaților a mai fost amintit și apare dealtfel în cursul discutării metodelor industriale. Efectul salifierii (*salting out*) este o consecință a măririi coeficientului de activitate ca funcție de creșterea tăriei ionice în afară de rolul NO_3^- în formarea complecșilor. Acidul azotic este și el extras parțial, rolul său în proces fiind evident negativ din acest punct de vedere, la concentrații peste 7 M sau în cazul Pu IV la valori chiar mai mici. Pentru aceste motive se caută a nu se depăși valoarea 3—4 M HNO_3 în procesul extracției. Valorile coeficienților de distribuție sînt însă afectate mult în cazul plutoniului la concentrații mari de uraniu și totodată și valorile menționate ale HNO_3 se vor micșora.

În cazul Pu VI pentru concentrații ale uraniului de 30 g/l concentrația maximă a HNO_3 este de cca 2M, la valori mai mari coeficienții de distribuție scad. La concentrații ale uraniului de sute de grame, concentrația HNO_3 se poate mări pînă la 3—4 M. Efectul agentului de salifiere asupra Pu IV este desigur mai mare căci dependența este de ordinul 4, spre deosebire de Pu VI unde este numai proporțională cu patratul concentrației NO_3^-. În prima alternativă, influența uraniului va fi deci mai redusă la extracție. La concentrații mari de Pu IV în faza organică 50—60 g/l Pu la acidități de ordinul 3—5 M HNO_3 există pericolul apariției unei a treia faze (limita solubilității). Pentru U VI limita solubilității este de 75 g/l U la 9 M HNO_3. Prezența anionilor complexanți în mediul apos ca SO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$ micșorează mult extracția. Efectul este drastic în ultimul caz.

Extracția Pu IV, ca dealtfel și a Np IV, respectă cum s-a mai menționat o dependență crescîndă de concentrația HNO_3 pînă la punctul în care competiția acestuia din urmă intervine accentuat, se atinge un maxim apoi urmează panta descendentă. Valorile maxime ale coeficienților de extracție pentru 20% TBP la 6 M HNO_3 este de 20 iar la 40% TBP este aproximativ 60. Pentru TBP pur coeficientul de distribuție depășește 100, lucrînd desigur întotdeauna cu concentrații trasoare de plutoniu. Extracția macrocantităților prezintă două efecte opuse. O concentrare mare în Pu IV va micșora extracția lui dar din mediu nitric specia $Pu(NO_3)_4$ are un efect de *salting out* care va accentua procesul extracției. Prezența $Al(NO_3)_3$ mărește și mai mult extracția, efect discutat deja anterior, $UO_2(NO_3)_2$ prezintă același efect de mărire a extracției dar cu toate acestea are și o acțiune de diminuare care predomină ca urmare a faptului că este extras micșorînd astfel numărul de grupe TBP libere accesibile procesului.

Ordinea de extracție a diverselor stări de valență ale plutoniului respectă tendința acestora de a forma complecși;


Pu IV > Pu VI > Pu III

Ultimul de fapt este practic neextractibil în TBP.

Atît Pu IV cît și Pu VI mai pot fi extrase și din alte medii. Astfel din HCl se observă o tendință similară de creștere a extracției cu mărirea concentrației acidului fără să se ajungă la un maxim ca în cazul HNO_3. De aici se trage concluzia că HCl nu este extras și deci nu contribuie la nimic în proces, TBP-ul rămînînd liber pentru plutoniu. Speciile extrase sînt: $PuCl_4 2TBP$.

Procedeul amintit inițial se aplică la extracția din mediu de HNO_3. Elementele amintite se găsesc în faza apoasă sub forma speciilor neutre căci numai acestea sînt extrase. Dar TBP-ul extrage totodată și HNO_3. astfel că între acesta și azotații amintiți există o competiție. La concentrații de HNO_3 de peste 6 M extracția acidului devine importantă și se face pe socoteala uraniului sau a plutoniului a căror extracție scade. Acidul azotic este extras în faza organică ca HNO_3TBP.

Pe de altă parte TBP-ul are densitatea apropiată de unitate deci folosirea lui directă ca extractant nu este posibilă deoarece cele două faze se vor separa foarte greu. Pentru acest motiv TBP-ul se diluează în kerosen la concentrații cuprinse între 20—40%. Solubilitatea azotaților amintiți este ceva mai mică decît a TBP-ului astfel că la concentrații mari există pericolul apariției unei a treia faze.

În procesul extracției, TBP-ul este supus unei iradieri intense α, β și γ ca urmare a produșilor puternic radioactivi prezenți. Radiațiile nucleare produc modificări, radioliza extractantului. Astfel pot să apară compuși polimerizați, se eliberează gaze, ca hidrogen, iar produsele de hidroliză ale TBP-ului ca acizii mono- și dibutilfosforic formează specii complexe foarte stabile cu uraniu și plutoniu, iar reextracția (striparea) fazei organice se face tot mai greu. Această comportare este de mare importanță și impune tratarea ulterioară a extractantului pentru a-l regenera.

După dizolvarea barelor de uraniu epuizate soluția se ajustează cu eventuala introducere a unor agenți de salifiere *salting out*, în cazul de față azotați, care pot mări mult extracția unor componente. Urmează apoi o filtrare a rezidiilor solide iar aciditatea mediului se corectează la cea considerată optimă. În continuare se face extracția propriu-zisă în cazul de față cu TBP. Aparatura folosită constă în extractoare continui de tip coloană simplă cu umplutură, coloană cu pulsații sau extractoare orizontale de tip mixer-settler. Coloanele simple cu umplutură se folosesc mai rar. Coloanele cu pulsații sînt mult mai eficace deoarece numărul de talere teoretice este mai mare, lichidele sînt fin dispersate, asigurînd astfel un contact intim între cele două faze. Extractorul mixer-settler este de tip orizontal și este constituit din vase de agitare alternînd cu vase de liniștire după fig. 5.15. Pentru un vas de agitare luat la întîmplare, soluția apoasă din vasul de liniștire alăturat alimentează agregatul pe la bază, de cealaltă parte vasul de liniștire (următorul) asigură pe la partea superioară alimentarea cu solvent. După agitare, printr-o fantă practicată la mijlocul peretelui despărțitor, emulsia este eliminată în vasul de liniștire corespunzător unde are loc separarea fazelor. Circuitul continuu al celor două faze este în contracurent. În procesul extracției se obișnuiește ca alimentarea cu soluție să se facă pe la mijlocul bateriei. Faza organică intră pe la un cap al bateriei și întîlnește soluția de alimentare, în contracurent, pe care o epuizează treptat. În timpul procesului sînt extrase și componente nedorite. Acestea sînt eliminate în secția de spălare (scrubbing) care constă din extractoare similare. Solventul organic părăsind secția de extracție intră în secția de scrubbing unde pe la celălalt capăt se introduce o soluție potrivită care reextrage impuritățile nedorite astfel că la ieșire faza organică conține numai speciile utile. În continuare solventul organic trece în altă baterie de extractoare în care are loc procesul invers de reextracție sau stripare. Aici se introduce în contracurent,

pe la capătul opus al bateriei, faza apoasă care conține un reactiv ales de așa manieră pentru a reextrage cu un randament mare componenta dorită. În final componenta pură se va regăsi deci într-o fază apoasă.

În procesul extracției se caută folosirea unor extractanți organici care să fie foarte eficace pentru componenta dorită, adică coeficientul de distribuție să fie cît mai mare iar timpul de echilibrare cît și de separare al fazelor să fie cît mai scurt. Un coeficient de distribuție mare înseamnă un randament de extracție ridicat într-o singură treaptă. În alternativa că volumul fazei apoase este același cu cel al fazei organice se deduce ușor că randamentul de extracție $\%E$ funcție de coeficientul de distribuție D este dat de relația:

$$\%E = 100D/(D + 1) \tag{4}$$

așadar pentru $D = 1$ extracția este $\%E = 50\%$ iar pentru $D = 10$ $\%E = 91\%$ într-o singură treaptă de extracție. Dacă procesul extracției se continuă în altă treaptă din 9% cît a rămas în faza apoasă se extrage din nou 91% cu condiția ca D să rămînă nemodificat, condiție care în practică nu se respectă întotdeauna. Avantajul principal al valorii

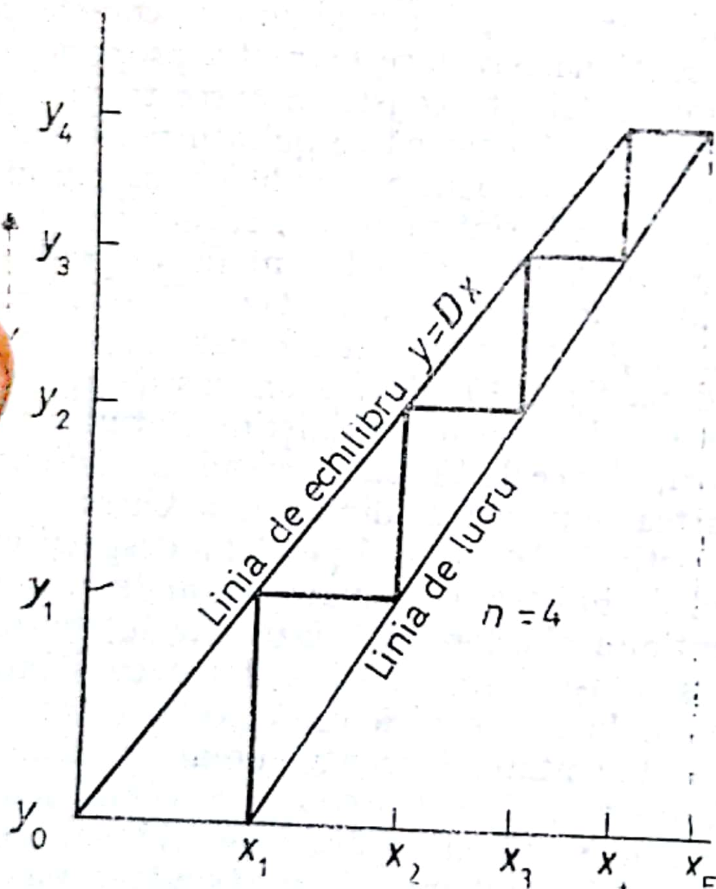


Fig. 7.1. Calculul nr. teoretic de trepte la extracția după McCabe-Thiele.

mari a lui D constă în posibilitatea folosirii unui raport fază organică supra fază apoasă (O/A) subunitar, adică în faza organică componenta se obține mult mai concentrată decît a fost inițial în faza apoasă.

Numărul de trepte teoretice se calculează în mod obișnuit după metoda Mc Cabe-Thiele pentru un D constant. În fig. 7.1 se redă în

ordonată concentrația componentei extrase în faza organică și se notează cu y. În abscisă se află concentrația fazei apoase notată cu x. Într-o baterie de extracție se introduc F moli de fază apoasă de alimentare și E moli de extractant. Fiecare treaptă de extracție este caracterizată prin concentrațiile celor două faze y_n, x_n.

Efectuînd un bilanț de materiale pentru o secțiune a bateriei n de extractoare se poate scrie ecuația:

$$Fx_{n+1} + Ey_0 = Fx_1 + Ey_n \tag{5}$$

În bateria de extractoare intră un debit F de fază apoasă cu concentrația x_{n71} (intră de la treapta $n + 1$) iar faza organică y_0 (contracurent la celălalt capăt al secțiunii). Faza epuizată iese din treapta 1 cu concentrația x_1 iar faza organică părăsește treapta n cu concentrația y_n. De obicei faza organică intră cu $y_0 = 0$. Atunci ecuația de mai sus devine:

$$y_n = \frac{F}{E}(x_{n+1} - x_1). \tag{6}$$

Această dreaptă descrie linia de operație sau de lucru pentru secțiunea de extracție și are panta F/E adică raportul celor două faze de alimentare. Linia de echilibru este dată de ecuația de mai jos:

$$y = Dx$$

și reprezintă o dreaptă care trece prin origine. Linia de operație trece așadar prin punctul $(x_1, 0)$. Numărul de trepte teoretice n pentru D = constant este redat în figură. Dreapta de operație se poate deci trasa pentru F/E cunoscut și impunînd $(x_1, 0)$. Aceasta se termină la $x = x_F$ adică la punctul care reprezintă concentrația fazei apoase de alimentare. Pentru $D \gg 1$ se poate lucra cu F/E mare adică în faza organică componenta este extrasă la o concentrație mult mai mare decît în faza apoasă. Acesta este avantajul principal al lui $D \gg 1$. Desigur se caută o optimizare a calculului deoarece numărul de trepte teoretice va crește. Numărul de trepte determinat schematic ca în figură, care reprezintă numărul de extractoare necesar se calculează pînă la linia de intersecție $x = x_F$.

Dacă valoarea lui F/E devine maximă atunci apare situația cînd punctul (x_F, y_n) se află atît pe linia de operație cît și pe cea de echilibru iar în acest caz $n = \infty$, $y_n = Dx_F$ adică imposibilă din punct de vedere practic. În această variantă cele două drepte se intersectează. Cazul matematic descris este cel mai simplu. Foarte frecvent $D \neq$ constant de la o treaptă la alta iar în acest caz linia de echilibru nu mai este o dreaptă. Deoarece la calculul grafic după Mc Cabe-Thiele ultima treaptă nu se potrivește exact cu x_F atunci se reface calculul variind fie x_F sau x_1. Acesta este modul cel mai simplist de tratare a problemei.

În procesul extracției uraniului se pune problema purificării lui de alte componente care ar putea fi parțial extrase în faza organică. Pentru a se evita acest lucru bateria de extracție mai conține o secțiune de spălare (scrubbing) în care prin introducerea unui reactiv potrivit impuritățile extrase sînt spălate și menținute în faza apoasă astfel ca în faza organică va trece numai uraniul. În această alternativă alimentarea cu fază apoasă a bateriei se va face (un exemplu) pe la mijlocul acesteia, va trece prin toate treptele secțiunii de extracție întîlnind în contracurent faza organică. Aceasta din urmă părăsind secția de extracție trece în secția de scrubbing care va spăla impuritățile extrase menținînd uraniul în faza organică. Soluția de spălare (contracurent) se va uni apoi cu faza apoasă de alimentare. Notînd cu S soluția de spălare, din baterie va ieși $S + F$ fază apoasă. În această variantă calculul se poate face separat pentru secția de extracție și cea de spălare. Se va ține întotdeauna seama că o spălare prea avansată nu lasă neafectat uraniul din faza organică. Pentru calculul unei baterii cu extracție-spălare se ia și aici pentru simplificare $D =$ constant iar $y_0^E = 0$. În această alternativă va exista o singură linie de echilibru însă două linii de operații căci $D = D^E = D^S$. Bilanțurile respective efectuate ca în calculul precedent vor duce la ecuațiile de lucru:

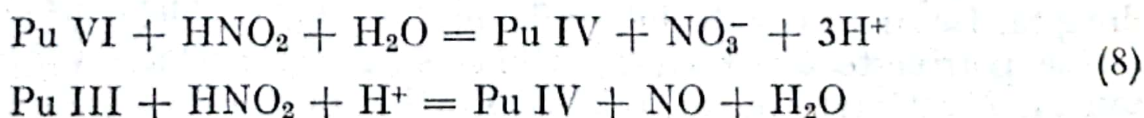
$$y_{n-1}^E = \frac{S + F}{E}(x_n^E - x_1^E) \text{ și } y_m^S = \frac{S}{E} x_{m-1}^S + y_1^S \quad (7)$$

Linia de operație a secției de spălare va avea panta mai mică decît a celei de extracție iar intersecția celor două se face în afara dreptei de echilibru.

Acesta este modul cel mai simplu de tratare al problemei.

În stadiul de reextracție se caută să se folosească un reactiv de complexare sau unul cu proprietăți reducătoare care să acționeze asupra stării de valență a componentei extrase astfel că valoarea lui D să devină subunitară, cît mai mică. În aceste condiții componenta extrasă va trece din faza organică în cea apoasă.

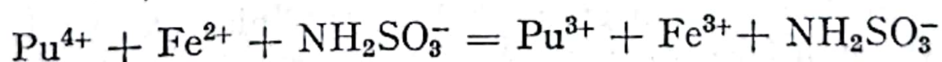
Soluția apoasă ajustată la aciditatea 3—4M HNO_3 conținînd uraniul, plutoniul și PF este trecută la bateria de extractoare unde întîlnește extractantul organic 20—30%, TBP în kerosen (fracțiunea de hidrocarburi lichide la distilarea petrolului obținută între 180—220°C). Uraniul și plutoniul sînt extrase în faza organică avînd coeficienții de distribuție mari. Plutoniul tetravalent este extras mult mai bine decît cel hexavalent. Pentru a menține starea tetravalentă se adaugă inițial în soluție acid azotos căci o parte din plutoniu a disproporționat în Pu VI și Pu III, astfel că:



$$\text{Pu VI} + HNO_2 + H_2O = \text{Pu IV} + NO_3^- + 3H^+$$
$$\text{Pu III} + HNO_2 + H^+ = \text{Pu IV} + NO + H_2O \quad (8)$$

Extracția U și Pu este afectată de aciditatea mediului căci s-a amintit de competiția la extracție a HNO_3. Extracția Pu IV este însă afectată de concentrația mult mai mare a U VI care eventual poate satura faza organică în care caz extracția Pu IV nu mai are loc. Desigur acest lucru se va evita dar se va avea în vedere faptul că odată cu creșterea concentrației U VI coeficienții de distribuție ai Pu IV și PF scad. În condițiile de lucru optime numai o foarte mică parte din PF sînt extrase, acestea avînd coeficienții de distribuție mult mai mici. În cele ce urmează se dă un exemplu în care extractorul este alimentat cu o soluție care conține 145—150 g/l U, 0,6—0,8 g/l Pu și PF. Aciditatea soluției de alimentare este dependentă de cea de spălare (scrubbing). Într-o instalație industrială în care alimentarea se face cu o soluție de 3 M HNO_3 se folosește pentru spălare 1 M HNO_3. În instalația Eurochemic de la Mol-Belgia aciditatea la alimentare este 0,76 M HNO_3 iar spălarea se face cu 4 M HNO_3, iar în altă baterie cu 1,5 M HNO_3. Aceste valori desigur pot varia în anumite limite funcție de condițiile de lucru. Eurochemic folosește coloane cu pulsații în timp ce în SUA și Anglia se utilizează și extractoare de tip mixer-settler. Soluția apoasă de la extracție, epuizată, conține aproape în totalitate PF dar este prezentă și o cantitate mică de uraniu de cca 0,1 g/l. În practică 99,99% din uraniu trece în faza organică și tot cam aceeași cantitate de Pu IV. Unele produse de fisiune ca Zr și Ru sînt și ele parțial extrase. Ajustarea acidității soluției de alimentare cît și a celei de spălare vor reduce mare parte din PF extrase dar nu complet. În ce privește extracția azotatului de nitrosil ruteniu scade pe măsură ce crește concentrația HNO_3, deoarece competiția la extracție a HNO_3 este mai mare, complexul HNO_3TBP este mai stabil. Peste 6—7 M HNO_3 pot fi afectate atît uraniul cît și plutoniul. Extracția Zr crește de asemenea cu aciditatea HNO_3.

Procedînd astfel în prima baterie de extractoare mixer-settler sau mai multe coloane cu pulsații, uraniul și plutoniul trec în faza organică iar PF rămîn în faza apoasă, o separare mai eficace se datorește spălării. În a doua baterie de extracție (fig. 7.2) are loc separarea uraniului de plutoniu. În acest scop se introduce un reducător, ferosulfamatul, care reduce Pu IV la Pu III al cărui coeficient de distribuție este mult mai mic (aprox. 0,01).



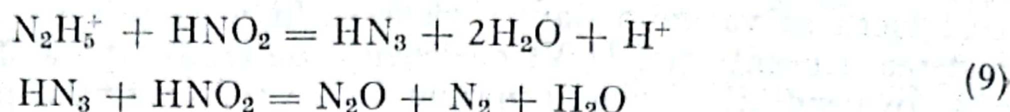
$$Pu^{4+} + Fe^{2+} + NH_2SO_3^- = Pu^{3+} + Fe^{3+} + NH_2SO_3^-$$

În aceste condiții Pu III trece complet în faza apoasă în timp ce uraniul rămîne în faza organică. Prezența Fe II ca reducător este afectată de urmele de ion NO_2^- care se află întotdeauna în HNO_3 și catalizează reacția de oxidare la Fe III.

De asemenea $Fe(NO_3)_2$ poate fi menținut ca atare în prezența hidrazinei.

În alte procedee ca cel Eurochemic reducerea Pu IV se mai poate face cu ajutorul U IV care prezintă avantajul că nu mai introduce feir

impuritate care se acumulează. Cantitatea de U IV trebuie să fie de trei ori mai mare şi în general se stabilizează cu hidrazină 0,2 M pentru a preveni oxidarea datorită HNO_2.
Hidrazina distruge HNO_2 astfel:



$$N_2H_5^+ + HNO_2 = HN_3 + 2H_2O + H^+$$
$$HN_3 + HNO_2 = N_2O + N_2 + H_2O \qquad (9)$$

$U(SO_4)_2$ stabilizează Pu III în lipsa hidrazinei căci primul se oxidează mai greu sub formă de sulfat. În general SO_4^{2-} stabilizează U IV

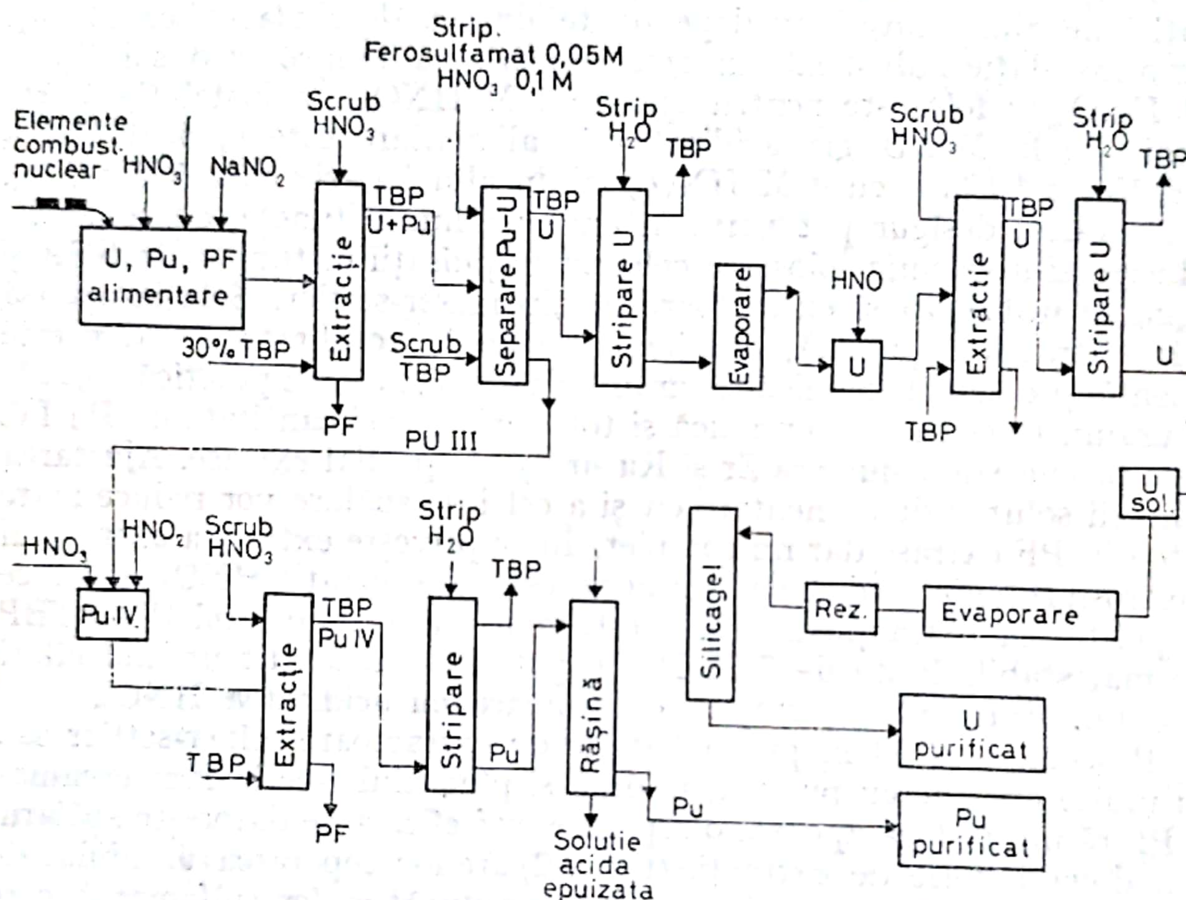


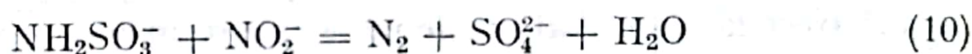
Fig. 7.2. Procedeul de reprocesare „Purex". Separarea U, Pu şi PF.

iar oxidarea lui decurge mai greu. Trebuie subliniat că atît U IV cît şi U VI sînt extraşi în faza organică. Acidul azotos este şi el parţial extras, inconvenient ce poate fi eliminat fie cu fenilhidrazina (extractibilă) fie micşorînd concentraţia HNO_3 sau mărind concentraţia U IV.

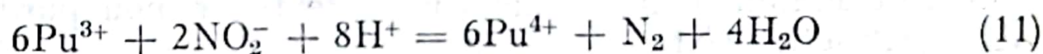
După schemă se observă că în procesul de separare al uraniului de plutoniu prin reducerea acestuia din urmă la starea trivalentă în bateria respectivă se introduce soluţie formată din 0,1N HNO_3 + 0,05 M ferosulfamat menţinînd în acest mod mediul reducător. În aceeaşi baterie se introduce şi TBP scrub pentru a reextrage în faza organică uraniul care a trecut în faza apoasă.

Faza organică conținînd uraniul este trecută la o a treia baterie în care se introduce apă. În condițiile respective uraniul este stripat și se va găsi deci în faza apoasă. Deoarece se află sub o formă diluată va fi concentrat într-un evaporator la concentrații care pot atinge 450—460 g/l. În continuare aciditatea se ajustează la 3—4 M HNO_3 și din nou este trecut la o baterie de extractoare cu 20—30% TBP în kerosen cînd uraniul este extras. Ca și în cazurile precedente se introduce o soluție azotică de scrubbing. Uraniul este extras la concentrații de 90—100 g/l în faza organică. Aceasta din urmă este trecută la o altă baterie unde va fi stripat cu apă iar în continuare se va concentra prin evaporare. În acest ciclu final uraniul este separat în cea mai mare parte de PF în special de emițătorii β^-. Cu toate acestea se mai află încă o radioactivitate γ reziduală care însă se va elimina trecînd soluția apoasă de uraniu pe o coloană cu silicagel. Acesta din urmă reține în special Zr și Nb. Soluția se concentrează iarăși într-un evaporator. Vasele în care se transferă aceste soluții au o geometrie astfel calculată pentru a evita riscul criticalității (dacă este cazul).

În ce privește soluția de plutoniu trivalent este contaminată cu PF. Îndepărtarea PF se face într-un ciclu de extracție cu TBP. În acest scop Pu III se oxidează la Pu IV cu azotit (care distruge și sulfamatul) și apoi se ajustează concentrația HNO_3 la valori mari. Reacțiile care au loc sînt următoarele:



$$NH_2SO_3^- + NO_2^- = N_2 + SO_4^{2-} + H_2O \qquad (10)$$



$$6Pu^{3+} + 2NO_2^- + 8H^+ = 6Pu^{4+} + N_2 + 4H_2O \qquad (11)$$

În condiții de aciditate mărită și în absența uraniului, Pu IV este extras în TBP iar PF rămîn în faza apoasă. În final Pu IV este stripat din faza organică în cea apoasă și eventual concentrat prin schimb ionic. Rășinile schimbătoare organice sînt afectate de radiațiile α intense ale soluțiilor de plutoniu astfel că are loc un proces de degradare a lor. Astăzi s-au experimentat rășini schimbătoare de natură anorganică mult mai rezistente în cîmp de radiații. În alte variante purificarea finală a plutoniului se poate face cu ajutorul extracției cu solvenți organici aminici, mai rezistenți la radiațiile nucleare, ca de exemplu TLA, o aminăterțiară diluată într-un diluent de natură organică-Solvesso. Reextracția Pu IV se face direct din faza organică prin precipitare cu acid oxalic cînd rezultă oxalat. În final oxalatul se calcinează și se trece la oxid.

TBP-ul se degradează în timp mai ales datorită radiațiilor nucleare deoarece aportul chimic al acestui fenomen este neglijabil. Produșii de radioliză dăunează extracției astfel că după un timp de utilizare TBP-ul trebuie regenerat. O metodă simplă de regenerare constă în a-l spăla cu o soluție alcalină de Na_2CO_3 sau NaOH. După tratamentul amintit TBP-ul se recirculă.

7.5.2. PROCEDEUL BUTEX

Acest procedeu a fost utilizat în Anglia fiind similar cu cel descris anterior cu excepția extractantului folosit care este dibutilcarbitol (butex). Extracția și striparea plutoniului se bazează pe un ciclu redox ca și în cazul precedent. Extractantul se folosește nediluat. Acesta extrage U IV, U VI cît și Pu IV. Speciile extrase sînt neutre.

După operațiile mecanice obișnuite privind îndepărtarea tecilor protectoare (dacă este posibil sau aplicînd *„chop and leach"*) are loc procesul de dizolvare al uraniului epuizat în HNO_3. După filtrare soluțiile se ajustează la 3—4 M HNO_3 și apoi sînt trecute la bateria de extractoare. Extractantul butex cu acid azotic întîlnește soluția pe care o epuizează, U VI și Pu IV fiind extrase practic complet. După extracție are loc o spălare, scrubbing, cu o soluție apoasă 3 M HNO_3 pentru a reduce impuritățile radioactive PF eventual extrase. În aceste condiții PF sînt menținute în faza apoasă. Cu toate acestea o cantitate mică dintre PF impurifică faza organică fiind parțial extrase (Zr, Ce IV, RuNO III).

Faza organică conținînd U VI și Pu IV este trecută la o altă baterie de extractoare unde se menține un mediu reducător adăugînd totodată în soluția de scrubbing și NH_4NO_3, aproape saturat care joacă rol de agent de salifiere. În aceste condiții Pu IV este redus la Pu III care avînd un coeficient de distribuție foarte mic va trece în faza apoasă separîndu-se astfel de uraniul menținut în faza organică. Acesta din urmă trece la o altă baterie de unde este recuperat prin stripare cu apă. Deoarece uraniul mai conține PF poate fi din nou purificat prin alt ciclu extracție-reextracție (stripare).

Soluția conținînd Pu III este din nou oxidată la Pu IV care apoi se poate la rîndul său purifica printr-o nouă extracție-stripare.

În alte scheme după primul ciclu în care are loc separarea U VI de Pu IV și PF urmează un alt ciclu de extracție-stripare cu 20% TBP în kerosen pentru purificare. Butexul asigură o mai bună eliminare a Zr IV iar TBP-ul este preferabil pentru îndepărtarea RuNO III. Butexul mai prezintă avantajul că permite obținerea unei soluții mai concentrate în PF prin aciditatea mai mare în HNO_3. Dezavantajul folosirii acestui extractant constă în densitatea și viscozitatea ridicată precum și în proprietatea sa de a forma compuși cristalini cu uraniul. Pentru aceste motive astăzi s-a înlocuit cu procedeul Purex.

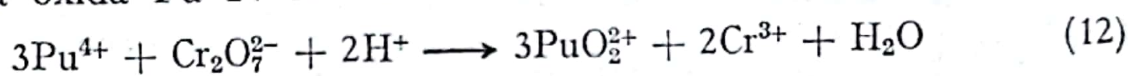
Pu VI poate fi extras în butex ca specii $PuO_2(NO_3)_3^-$ în timp ce speciile $PuO_2(NO_3)_2$ sînt puțin extrase. Trecerea dinitratului se face cu ușurință la $HPuO_2(NO_3)_3$ cu HNO_3.

7.5.3. PROCEDEUL DE EXTRACȚIE CU HEXONĂ (REDOX)

Hexona sau metilizobutilcetona (MIK) a fost folosită la rîndul său nediluată la separarea uraniului și plutoniului de PF. Extracția plutoniului ca $Pu(NO_3)_4$ are loc fără formarea unui complex de solvatare

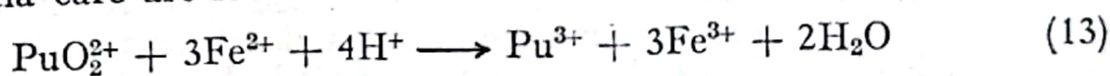
în faza organică aşa cum a fost cazul TBP-ului, ci prin simplă solubilizare. Speciile extrase sînt azotaţi neutri ca cel indicat. Există însă opinii că la acidităţi mai mari s-ar extrage specii ca $H_2Pu(NO_3)_6$ dar totuşi se pare că prima alternativă este mai plauzibilă.

Procesul extracţiei-stripării se bazează ca şi în cazurile precedente pe reducerea Pu IV la Pu III. Prin acest procedeu se foloseşte un agent de salifiere $Al(NO_3)_3$ a cărui prezenţă măreşte mult extracţia ţinînd seama de formarea unei cantităţi mai mari de azotaţi. Dar aşa cum s-a arătat pentru extractanţii conţinînd oxigen care intervine direct în proces prin formarea sărurilor de oxoniu, aciditatea mediului joacă un rol important. Concentraţia mare a uraniului poate de asemenea afecta extracţia, ca şi în cazurile precedente, prin reducerea numărului de molecule libere de extractant, iar HNO_3 prin competiţia la extracţie. Aici însă rolul acidităţii este mai redus deoarece chiar o parte din aciditatea $UO_2(NO_3)_2$ hidrolizabil este neutralizată odată cu ajustarea soluţiilor, care conţin uraniul dizolvat împreună cu plutoniul şi PF. Hexona extrage mai bine U VI si Pu VI şi pentru acest motiv odată cu prepararea soluţiei şi ajustarea *p*H-ului se adaugă un oxidant puternic $Na_2Cr_2O_7$ care va oxida Pu IV la Pu VI.



$$3Pu^{4+} + Cr_2O_7^{2-} + 2H^+ \longrightarrow 3PuO_2^{2+} + 2Cr^{3+} + H_2O \qquad (12)$$

Pe de altă parte în condiţiile respective de *p*H există pericolul ca Pu IV să hidrolizeze iar speciile rezultate să polimerizeze şi astfel să devină neextractibile. În prima baterie are loc extracţia uraniului şi plutoniului iar PF sînt menţinute în faza apoasă introducînd o soluţie de scrubbing conţinînd $Al(NO_3)_3$ deficient în HNO_3 precum şi $Na_2Cr_2O_7$. În bateria a doua de extracţie are loc reducerea Pu VI la Pu III care va trece deci în faza apoasă separîndu-se de uraniul care rămîne în extractant. Reducătorul ferosulfamat este introdus cu soluţia de stripare iar reacţia care are loc este:



$$PuO_2^{2+} + 3Fe^{2+} + 4H^+ \longrightarrow Pu^{3+} + 3Fe^{3+} + 2H_2O \qquad (13)$$

Rolul sulfamatului este acelaşi, adică a distruge NO_2^- după reacţia (10), acesta din urmă catalizînd oxidarea Fe II.

În procesul extracţiei aciditatea este redusă datorită faptului că stabilitatea hexonei este afectată şi pentru acest motiv se introduce $Al(NO_3)_3$ care menţine în condiţiile de lucru uraniul în faza organică. În următoarea baterie care acum nu va mai conţine $Al(NO_3)_3$, o soluţie apoasă va stripa întreaga cantitate de uraniu din faza organică. Soluţia apoasă conţinînd Pu III poate fi purificată în continuare cu acelaşi extractant dar numai după oxidarea cu $Na_2Cr_2O_7$. Extracţia se face din nou cu hexonă după care în o altă baterie are loc striparea cu ferosulfamat în condiţiile descrise mai înainte.

Soluţiile obţinute se concentrează prin evaporare sau chiar prin schimb ionic. Dacă se folosesc răşini anionice atunci plutoniul este

introdus ca Pu IV iar pentru cele cationice se preferă Pu III. Evaporarea prezintă uneori probleme de coroziune sau depuneri solide pe pereți afectînd eficacitatea evaporatorului.

Uraniul la rîndul său poate fi purificat în continuare într-un nou ciclu de extracție. Soluția finală tratată cu ozon elimină RuNO III sub forma de RuO_4 volatil iar Zr și Nb pot fi îndepărtate pe o coloană cu silicagel în mediu cu aciditate scăzută.

În afară de schema de principiu expusă mai sus, există și alte variante care introduc spălări intermediare dar în general metoda de lucru este aceeași. De asemenea literatura descrie diverse variante de decontaminare.

În general rezultatele obținute cu procedeul Redox sînt comparabile cu cele din Purex însă ultimul este mult mai răspîndit datorită punctului de inflamabilitate mai ridicat, toxicității mai reduse și instabilității hexonei în HNO_3. În cazul hexonei se obțin soluții mai concentrate în plutoniu însă și cantitatea de săruri în soluțiile conținînd PF este mai mare, fapt care complică prelucrarea ulterioară și depozitarea lor.

În cazul cînd se întîlnește un combustibil nuclear îmbogățit în ^{235}U se pune problema valorificării acestuia după iradiere. Cele trei procese deja descrise sînt aplicabile și aici dar în cazul concentrațiilor mari în ^{235}U acesta este diluat într-un alt metal ca aluminiu. În acest caz aluminiul va fi agentul de salifiere dar chiar și aici se pune problema decontaminării ^{235}U de cantitatea mică de plutoniu prezentă.

Un dezavantaj al hexonei este și solubilitatea ei în apă, cca 20 g/l, ducînd astfel la pierderi apreciabile de solvent. Sub influența radiațiilor nucleare hexona suferă degradări iar unul dintre aceste produse este acidul oxalic care va precipita imediat plutoniul. Factorul de decontaminare în cazul hexonei este de 10^5—10^6 fără însă a se lua în considerare Ru. Se știe că hexona reacționează cu HNO_3, puternic, la acidități de peste 3 M, astfel că aciditățile foarte mici folosite permit extracția Ru. Factorul de decontaminare în cazul butexului este mai mare de 10^6 dar și aici Ru deranjează chiar mai mult decît la hexonă.

7.5.4. PROCEDEUL DE EXTRACȚIE CU AMINE

Mecanismul extracției cu amine a mai fost descris în Capitolul 5. Dintre amine s-au studiat în special cele terțiare și cuaternare. Aminele secundare dau rezultate slabe iar cele cuaternare uneori duc la dificultăți legate de separarea fazelor. Aminele terțiare prezintă cel mai mare interes fiind mai stabile în cîmp de radiații decît TBP și extrag bine plutoniul din mediu azotic. Keder et al. au arătat că din mediu 4M HNO_3, Pu IV este mult mai bine extras decît U VI de către TOA (tri-*n*-octil amina) iar speciile extrase din faza apoasă sînt $Pu(NO_3)_6^{2-}$ și $PuO_2(NO_3)_3^-$. Plutoniul tetravalent poate fi deci extras din mediu de

HNO_3 dar şi de HCl atît cu amine terţiare cît şi cuaternare. Un mecanism de acest gen este dat mai jos:



$$(2R_4N^+)_{org} + [Pu(NO_3)_6^{2-}]_{aq} \rightleftharpoons (R_4N)_2\ Pu(NO_3)_6 \qquad (14)$$

Deoarece coeficienţii de distribuţie ai Pu IV sînt mult mai mari decît ai uraniului separarea primului are loc chiar la concentraţii în uraniu de peste 300 g/l. Aminele terţiare formează cu HNO_3 compuşii TOA.HNO_3 şi TLA.HNO_3. Separarea Pu IV de PF se poate efectua atît cu amine terţiare cît şi cuaternare. La acidităţi mai reduse extracţia Pu IV este favorizată dar la concentraţii mai mari de 4M HNO_3 influenţa este negativă din cauza speciilor neextractibile formate ca $H_2Pu(NO_3)_6$.

TLA este folosită la separarea plutoniului însă problema principală a fost alegerea unui diluent cu punct de inflamabilitate acceptabil şi care să evite formarea celei de a treia faze. Folosirea dodecanului ca şi a unui alcool superior (pentru evitarea celei de a treia faze) a permis obţinerea unei extracţii bune.

În alte cazuri, înlocuind alcoolul izooctilic cu TBP s-a constatat că TLA în dodecan este mai puţin eficace. Cu toate acestea separarea Pu IV de U VI este mai bună. Atît aciditatea cît şi concentraţia mare a uraniului pot afecta extracţia plutoniului.

În instalaţia de la Mol, TLA s-a folosit pentru purificarea plutoniului. În Franţa la La Hague Pu IV este separat pe cale industrială de uraniu şi PF folosind 20% TLA.HNO_3 în dodecan. În faza apoasă este necesară prezenţa HNO_3 pentru evitarea hidrolizei. Valorile coeficienţilor de distribuţie sînt mari dar aşa cum s-a mai văzut prezenţa unor ioni complexanţi poate afecta separarea. Dodecanul se poate înlocui cu un alt diluent Solvesso 100.

Procedeul francez se aplică la soluţia apoasă reducătoare de la striparea Pu III în procedeul Purex. Întreaga cantitate de plutoniu se aduce la forma trivalentă apoi se oxidează cu $NaNO_2$ la Pu IV şi se ajustează aciditatea la 3 MHNO_3. Procedeul extracţiei decurge în baterie de extractoare cînd Pu IV trece în faza organică. Striparea Pu IV are loc cu 1,5 N H_2SO_4 şi 0,1 N HNO_3 iar o spălare finală a fazei organice se face cu ferosulfamat cînd are loc îndepărtarea completă a Pu IV. Faza organică, după o tratare cu amestec 1 M KOH + 0,5 M K_2CO_3 în 10% izopropanol, se recirculă. Procedeul permite practic recuperarea completă a plutoniului precum şi o concentrare a lui de zece ori ca şi eliminarea PF şi a uraniului.

Extracţia PF este foarte mult redusă dacă faza organică se încarcă în Pu IV la maximum însă frecvent apare în astfel de cazuri faza a treia dacă se folosesc diluenţi alifatici. În acest caz este necesară prezenţa unui alcool cu catenă lungă. Cu toată rezistenţa lor mare la radiaţiile nucleare o cantitate mică de produse de degradare este prezentă dar factorul de decontaminare al Zr IV este mai redus. Regenerarea respectiv

îndepărtarea produşilor de degradare se face prin spălare cu HNO_3 şi NaOH.

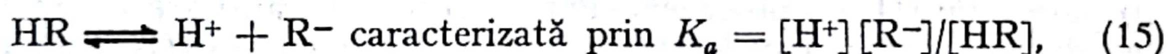
Folosirea aminelor la reprocesarea combustibilului iradiat provenit de la FBR va fi deosebit de utilă în acest caz. Plutoniul se recuperează rapid iar uraniul epuizat nu mai prezintă o importanţă aşa de mare.

Dezavantajul principal al aminelor cuaternare este solubilitatea mai redusă în diluenţi nepolari.

7.5.5. EXTRACŢIA CU REACTIVI DE CHELARE

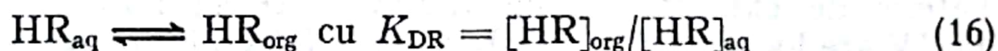
În procedeele anterioare studiate, s-au arătat cîteva cicluri de separare industrială a plutoniului şi uraniului de PF precum şi unele metode de purificare. O decontaminare mai avansată a uraniului şi plutoniului se poate face prin respectare judicioasă a parametrilor de lucru optimi şi repetarea unor cicluri de extracţie, o combinare a lor cu un procedeu cu amine, trecerea pe silicagel sau cu schimbători de ioni.

În cele ce urmează se va descrie o aplicare a extracţiei cu solvenţi organici folosind un reactiv de chelare pentru a realiza o puritate avansată a soluţiei de plutoniu. Dintre reactivii de chelare β-dicetonele au fost aplicate la scară semiindustrială. Eficacitatea acestora este legată de capacitatea lor de a forma un inel chelatic şi nu un simplu aduct. Reprezentantul principal al acestei clase este TTA (tenoiltrifluoracetona) care a fost întrebuinţată în scopul amintit. TTA se comportă ca un acid slab care se dizolvă într-un diluent organic şi totodată este destul de stabil. TTA formează o serie de chelaţi care sînt compuşi de coordinaţie unde ionul metalic se combină cu o bază polifuncţională care ocupă două sau mai multe poziţii în sfera de coordinare a ionului metalic formînd un inel-chelat — respectiv un complex neutru. Notînd agentul de chelare cu HR care este un acid slab, acesta se disociază astfel:



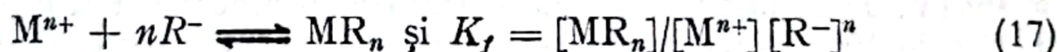
$$HR \rightleftharpoons H^+ + R^- \text{ caracterizată prin } K_a = [H^+][R^-]/[HR], \quad (15)$$

Acesta se distribuie între cele două faze:



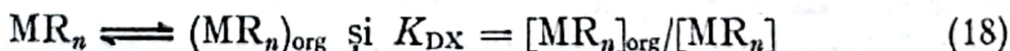
$$HR_{aq} \rightleftharpoons HR_{org} \text{ cu } K_{DR} = [HR]_{org}/[HR]_{aq} \quad (16)$$

Chelatul se formează cu ionul metalic M^{n+} după reacţia:



$$M^{n+} + nR^- \rightleftharpoons MR_n \text{ şi } K_f = [MR_n]/[M^{n+}][R^-]^n \quad (17)$$

şi se distribuie astfel:



$$MR_n \rightleftharpoons (MR_n)_{org} \text{ şi } K_{DX} = [MR_n]_{org}/[MR_n] \quad (18)$$

Numai chelatul MR_n se distribuie în faza organică iar constanta de distribuţie D este dată de relaţiile:

$$D = [M]_{org}/[M^+] = [MR_n]_{org}/[M^{n+}] = K_{DX}[MR_n]\,K_f[R^-]^n/[MR_n]$$
$$D = K_{DX}K_fK_a^n[HR_n]^n/[H^+]^n = K_{DX}K_fK_a^n[HR]^n_{org}/[H^+]^n\,K_{DR} \quad (19)$$

Dacă concentrația reactivului este constantă, atunci se poate scrie:

$$D = K^*[H^+]^{-n} \text{ și } \log D = \log K^* + n pH \tag{20}$$

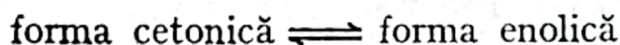
Dar între D și extracția în procente $\%E$ apare relația:

$$D \equiv E/(100 - E) = K^*[H^+]^{-n} \text{ și } \log E - \log (100 - E) = \log K^* + n pH; \tag{21}$$

Pentru
$$E = 50\% \; (pH)_{1/2} = \frac{1}{n} \log K^* \tag{22}$$

Pentru doi ioni metalici diferența între $(pH)_{1/2}$ este o măsură a separării lor. Extracția funcție de pH duce la o serie de sigmoide care indică selectivitatea între diverși ioni metalici. Factorul de separare pentru doi ioni este dat de $\alpha = D_1/D_2$.

Între β-dicetone TTA duce la complecși foarte stabili. În procesul de extracție TTA tautomerizează la forma enolică:


forma cetonică $\rightleftharpoons$ forma enolică

astfel că gruparea —OH a formei enolice intervine în reacție în care un atom H este înlocuit de un atom Pu. Prin chelare Pu IV leagă 4 molecule TTA iar Pu VI doar două molecule TTA. Plutoniul trivalent include 3 molecule TTA.

Extracția Pu IV cu TTA în diluent CCl_4 depinde foarte mult de concentrația HNO_3. Dacă în soluții 0,7—1,0 M HNO_3 extracția este mare, $D = 150$, începînd de la aceste valori scade imediat cu un ordin de mărime iar la 3 M devine subunitară. Prezența U VI afectează dependența de aciditate. Speciile care iau naștere în faza organică ar fi: $Pu(TTA)_3NO_3$, $Pu(TTA)_2(NO_3)_2$ și $Pu(TTA)_4$ astfel că dependența de TTA este de ordinul patru.

În cazul PuO_2^{2+} dependența de concentrația $[H^+]$ este proporțională cu $1/[H^+]^2$ iar pentru TTA este proporțională cu $[TTA]^2$.

Un reactiv de chelare în prezența altuia neutru poate duce la un sinergism foarte pronunțat. Efectul apare la reactivii de chelare de tipul β-dicetonelor ca: benzilacetona, acetilacetona, dibenzoilmetanul și în special tenoiltrifluoracetona. Agentul neutru care intervine poate fi un compus organofosforic ca: fosfinoxid, fosfat, alcooli, cetone, esteri etc. Acest sistem realizează efecte superioare celor descrise pînă acuma mai ales datorită interacțiunii mult mai slabe între cele două componente. În acest sistem agentul de chelare este monomer. Se cunosc aducți de adiție la chelatul metalic de forma MX_3nS ca în cazul Pu III sau alte transplutoniene trivalente. În structura lor intră uneori și anionul, astfel plutoniul cu TTA + TOPO formează un aduct de substituție $Pu(TTA)_2(NO_3)_2TOPO$ adică relația generală va fi $MX_{n-p} \cdot A_p \cdot mS$.

Stabilirea coeficienţilor speciei se face după metoda cunoscută, a variaţiei extracţiei funcţie de un parametru, menţinînd ceilalţi parametri la valori constante. Diluentul joacă de asemenea un rol important. Agentul neutru (sinergistul) se leagă de ionul metalic fie înlocuind azotatul extras, apa, sau mărind numărul de coordinaţie. În general chelaţii sînt hidrataţi, or înlocuind apa complexul este „mai asemănător cu solventul". Dacă agentul neutru intră în sfera de coordinaţie, după Irving-Edgington numărul de coordinaţie al actinidelor trivalente ar deveni 8. Pentru actinidele tetravalente, una sau mai multe molecule de chelat sînt înlocuite de NO_3^- ca în cazul plutoniului: $PuX_2(NO_3)_2S$.

Revenind la aplicaţiile practice ale reactivilor de chelare, în procesul purificării plutoniului s-a amintit de importanţa TTA. Acesta se dizolvă în benzen sau alt diluant. Timpul de echilibrare şi de reacţie este mult mai mare astfel că procesul are loc discontinuu iar geometria vasului trebuie riguros proiectată în vederea evitării concentraţiilor critice.

În prima treaptă se introduce hidroxilamina pentru a reduce plutoniul la Pu III, care este neextractibil ca şi în cazurile precedente discutate. În treapta a doua, la acidităţi mici, se introduce faza organică TTA-benzen cînd este extras numai Zr IV. Faza apoasă în care se află Pu III este în continuare tratată cu NO_2^- pentru a realiza oxidarea la Pu IV. Într-o baterie de extractoare, Pu IV va fi extras în faza organică în timp ce uraniul rămîne în faza apoasă împreună cu restul contaminanţilor. Faza organică este apoi spălată cu HNO_3 diluat apoi în continuare cu acelaşi acid dar concentrat cînd plutoniul este stripat. Zirconiul extras va rămîne în faza organică. Acest procedeu permite obţinerea plutoniului de mare puritate.

Într-un alt procedeu separarea uraniului, în cantităţi mari, de plutoniu se face cu un amestec sinergic de extractanţi constituit din 0,1 M TTA + 0,02 M TBP în ciclohexan. Extracţia are loc din mediu de 1 M HNO_3. Efectul sinergic este pronunţat iar separarea este netă. Plutoniul tetravalent mai poate fi extras în amestecul sinergic format din TTA + TBPO.

7.5.6. EXTRACTANŢI ORGANICI DE TIP CATIONIC

În clasa schimbătorilor de ioni lichizi se va insista în special asupra compuşilor organofosforici, de tip cationic. Se pare că esterii acizi joacă rolul cel mai important. Cu toate că aceşti compuşi s-au dovedit foarte eficace la extracţia plutoniului pînă în prezent nu s-au aplicat la scară industrială.

Din clasa esterilor monoacizi cel mai cunoscut este HDEHP care a mai fost întîlnit în Capitolul 5 şi care şi-a găsit aplicaţii industriale în tehnologia uraniului.

Plutoniul trivalent este extras de HDEHP însă valorile coeficienților de distribuție nu sînt mari iar studiile sînt dificil de efectuat ca urmare a ușurinței sale la oxidare.

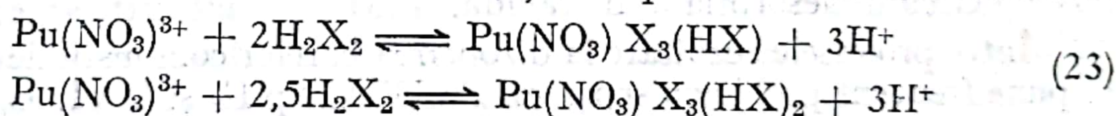
Plutoniul tetravalent este mult mai bine extras din diverse medii de acizi minerali. În mediu de 1 M $HClO_4$ coeficienții de distribuție pot atinge valori de 150 pentru 0,01 M HDEHP în decan. În schimb U VI este mult mai puțin extras. Din mediu de H_2SO_4 la acidități similare extracția Pu IV este mai mică chiar la concentrații mai mari în extractant. Adăugînd un ester neutru TBP, TOPO, TBPO etc. nu se remarcă existența sinergismului.

Plutoniul este extras foarte bine ca Pu IV din mediu de HNO_3 diluat iar mecanismul este cel caracteristic schimbului ionic datorită dependenței de concentrația în ioni de $[H^+]$. Așadar în procesul de schimb intervin specii cationice. La concentrații în HNO_3 de 0,5 M se ating valori ale coeficienților de distribuție de cca 4000 iar la 1—8 M pentru 0,5 M HDEHP se ajunge la 5000. Plutoniul hexavalent este mult mai puțin extras astfel că la un extractant de 0,5 M între 1—8 M HNO_3 fază apoasă coeficienții de distribuție au valori cuprinse între 80—57. Introducerea TOPO-ului duce la sinergism.

Cu privire la speciile formate în cazul Pu IV literatura înclină pentru cele cationice dar în domeniul în care extracția crește odată cu HNO_3 trebuie să se admită existența unui mecanism de solvatare ca în cazul TBP-ului.

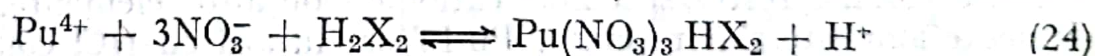
Striparea plutoniului se face cu soluții de carbonat ca și la uraniu iar aplicarea altor metode este destul de dificilă.

Pentru dibutil fosfat HDBP, dimer în solvent nepolar, ca și HDEHP notat deci H_2X_2, mecanismul extracției după Kuca ar fi următorul:



$$Pu(NO_3)^{3+} + 2H_2X_2 \rightleftharpoons Pu(NO_3)\,X_3(HX) + 3H^+$$
$$Pu(NO_3)^{3+} + 2{,}5H_2X_2 \rightleftharpoons Pu(NO_3)\,X_3(HX)_2 + 3H^+ \qquad (23)$$

din soluție 1 M HNO_3. Mărind concentrația acidului apar specii în care intră NO_3^-. Dar se mai pot imagina și alte mecanisme similare:



$$Pu^{4+} + 3NO_3^- + H_2X_2 \rightleftharpoons Pu(NO_3)_3\,HX_2 + H^+ \qquad (24)$$

Revenind acuma la studiul dependenței extracției cu HDEHP de concentrația HNO_3 aceasta nu este liniară în întreg domeniul și astfel se explică existența unor specii ca: $PuOH_2X_2$, $Pu(OH)_2H_2X_4$ și $Pu(NO_3)_2H_2X_4$.

7.5.7. SCHIMBUL IONIC (SCHIMBĂTORI DE IONI SOLIZI)

Schimbătorii de ioni au fost folosiți la separarea plutoniului, la purificarea lui dar mai ales la concentrarea lui din soluții.

Rășina cationică este aplicată la concentrarea și purificarea Pu III obținut în procedeul Purex la o concentrație de 1 g/l Pu. Soluția este

trecută pe o coloană cu rășină în forma R—H. După absorbție uraniul și PF sînt eluate cu H_2SO_4 iar în sfîrșit Pu III cu HNO_3 conținînd acid sulfamic. Eluatul obținut are un conținut de 50 g/l Pu. O parte din plutoniu mai rămîne absorbit dar se poate și acesta elua în condiții similare.

Dealtfel speciile cationice ale plutoniului sînt absorbite pe rășini de același tip indiferent de starea de oxidare a lui. Dintre stările de oxidare ale plutoniului cel mai puternic absorbit este Pu IV urmat apoi de Pu III și numai la urmă de Pu VI. Absorbția acestora depinde foarte mult de ionii prezenți în soluție ca și de aciditatea mediului. Acest lucru este lesne de înțeles și se datorește gradului de complexare. Natura acidului are un rol similar. Astfel Pu VI este reținut chiar din soluții concentrate de $HClO_4$ în timp ce din mediu de HCl concentrat absorbția este mult mai redusă ca urmare a speciilor complexe care iau naștere în ultimul caz. Deoarece absorbția scade cu concentrația acidului acest efect se poate utiliza la eluția elementului. Așadar un acid concentrat va elua plutoniul reținut pe o rășină cationică.

După datele de literatură se știe că eficacitatea rășinilor anionice este mai bună la separarea plutoniului. Astfel din mediu de HNO_3, Pu IV formează un complex anionic care este reținut în timp ce uraniul și PF trec prin coloană fără a fi absorbite. O eventuală spălare suplimentară cu HNO_3 îmbunătățește separarea. Eluția Pu IV se poate face cu HNO_3 diluat cînd complexul este descompus sau se mai poate efectua cu un reactiv care conține un reducător. În practică se preferă prima variantă deoarece nu introduce impurități iar hidroxilamina este un reducător lent. În condiții de eluție cu HNO_3 se preferă a se lucra la 50—60°C cînd desorbția este rapidă.

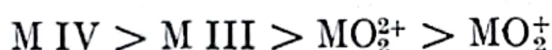
Între produsele rezultate la dizolvarea barelor combustibile epuizate se pune frecvent problema separării Pu IV de Np IV și U VI. O astfel de separare se face pe o rășină anionică din mediu de 9 M HCl deci un domeniu în care se formează specii anionice care se rețin. O spălare suplimentară elimină restul speciilor cationice ale altor elemente. Cele trei elemente amintite sînt reținute. Pu IV se eluează cu HCl conținînd un reducător cînd Pu III este desorbit. Np IV și U VI sînt apoi eluate cu 4 M HCl + 0,1 M HF și respectiv 0,5 M HCl cu 1 M HF. Studiile efectuate au arătat că specia anionică reținută este $PuCl_6^{2-}$. Absorbția din mediu nitric presupune existența speciilor $Pu(NO_3)_6^{2-}$ însă datorită unui maximum la 7—8 M HNO_3, urmat de scăderea coeficienților de distribuție se presupune formarea unor specii acide mai puțin reținute. Dacă HNO_3 este înlocuit cu un azotat, lipsa speciilor acide face ca acest maxim să nu mai existe și atunci se stabilește clar existența speciilor hexanitrate amintite inițial. Eluția se face în general cu acizi diluați cînd speciile anionice reținute sînt distruse. Temperatura de asemenea favorizează desorbția. Atenție mare trebuie însă acordată la aciditățile scăzute cînd poate avea loc hidroliza și polimerizarea Pu IV astfel că se alege concen-

traţia HNO_3 de aşa manieră ca aceste procese să se evite. Eluţia se mai face cu 4—5 M HNO_3 în prezenţa Fe II şi hidrazinei cînd Pu IV este redus la Pu III sau chiar cu sulfamat feros. Rolul sulfamatului sau al hidrazinei este acelaşi de a distruge HNO_2 prezent în HNO_3 şi a se evita astfel oxidarea catalitică a Fe II.

Diverse scheme permit separarea actinidelor între ele.

Răşina anionică este capabilă de a efectua chiar de la început separarea netă între uraniu, plutoniu şi PF.

Dezavantajul principal al răşinilor este degradarea lor în cîmp de radiaţii nucleare cu eliberare de gaze care produc treceri preferenţiale şi micşorează eficacitatea. Cu toate acestea s-au preparat răşini rezistente la radiaţii iar în prezent sînt tot mai mult folosite răşinile anorganice. Schimbătorii de ioni anorganici fiind deosebit de rezistenţi în cîmp de radiaţii se folosesc în chimia actinidelor. Pînă în prezent capacitatea lor nu era comparabilă cu a răşinilor organice dar cu toate acestea s-au preparat compuşi care au rezolvat acest inconvenient şi sînt totodată selectivi. Schimbătorii anorganici au fost utilizaţi numai pentru medii acide pentru evitarea hidrolizei actinidelor. Procesul de schimb este aproximativ similar cu cel deja discutat iar afinitatea scade în sensul:



$$\text{M IV} > \text{M III} > MO_2^{2+} > MO_2^{+}$$

Dintre schimbătorii de ioni de acest tip oxidul de zirconiu a fost folosit la separarea actinidelor trivalente de lantanide.

Fosfatul de zirconiu s-a aplicat la separarea actinidelor trivalente din mediu azotic cînd ordinea de separare este inversă răşinilor cationice organice pentru Pu III, Am III, Cm III. În acest caz lactatul ca şi α-hidroxiizobutiratul nu sînt eficace iar alţi eluenţi pot ataca răşina. Separările cu acizi sînt destul de dificile şi se preferă diferenţele care apar între stările de oxidare.

Plutoniul tetravalent este puternic absorbit din mediu nitric diluat şi chiar mai bine în prezenţa H_3PO_4 pînă la 4 M. Dacă în soluţie se află şi $UO_2(NO_3)_2$ acesta micşorează absorbţia Pu IV. Separarea Pu IV de PF se face cu $2MHNO_3$ eluent.

În ce priveşte U VI acesta este mai bine reţinut decît Pu VI.

Oxidul de titan reţine puternic Pu VI din soluţii de carbonat de sodiu printr-un mecanism cationic distrugînd complexul din faza apoasă.

Silicagelul aşa cum s-a văzut absoarbe Pu IV, proces care depinde de aciditatea mediului şi-l separă de U VI şi PF. Uraniul tetravalent poate fi şi el reţinut.

Fosfosilicatul de zirconiu şi fosfomolibdatul de amoniu permit separarea Pu IV de Np IV.

7.5.8. COMPORTAREA PF LA REPROCESARE

În procesul fisiunii nucleare discutat în Capitolul 5 — Uraniul — s-a arătat că unii izotopi radioactivi rezultați au o viață foarte scurtă iar alții sînt prezenți un timp mai îndelungat. Radioactivitatea enormă existentă la descărcarea elementelor combustibile epuizate din reactor se datorește în cea mai mare parte PF. Prelucrarea respectiv reprocesarea barelor epuizate este preferabil să se facă după un timp de depozitare cît mai îndelungat cînd mare parte din radioactivitatea PF de viață scurtă a dispărut prin procesul de dezintegrare. După o perioadă de „răcire" adică de depozitare de 6 luni dintre izotopii radioactivi mai importanți se amintesc: ^{131}I, ^{133}Xe, ^{140}Ba, ^{143}Pr, ^{89}Sr, ^{91}Y, ^{95}Zr, ^{95}Nb, ^{103}Ru, ^{106}Ru, ^{141}Ce, ^{144}Ce etc. După cca doi ani radioactivitatea principală se datorește: ^{106}Ru, ^{106}Rh, ^{90}Sr, ^{90}Y, ^{144}Ce, ^{144}Pr, ^{147}Pm, ^{134}Cs, ^{137}Cs. În procedeele de separare a U, Pu, transplutoniene și PF folosind extracția cu solvenți se ajunge în final la componente pure. Atingerea unor factori de decontaminare foarte buni necesită aplicarea diverselor artificii bazate în special pe extracția cu solvenți, schimb ionic, absorbție etc. deoarece există unele PF care se elimină foarte greu. Produsele de fisiune care intervin în reprocesare vor fi discutate mai jos.

Grupa 0

^{85}Kr este singurul gaz nobil de viață lungă 10,7 a, căruia trebuie să i se acorde o atenție deosebită. Alte gaze (izotopi) din această grupă au viață scurtă de ordinul zilelor astfel că dezintegrarea lor decurge rapid. Cu toate că randamentul la fisiune este redus în cazul combustibilului epuizat provenit de la reactori LWR, ^{85}Kr trebuie captat fie în freon fie prin răcire. În reprocesare mai rezultă și izotopi ai Xe. Deoarece gazele nobile radioactive nu sînt reactive pericolul nu este atît de mare ca în cazul altor elemente.

Grupa I

În această grupă sînt prezenți Rb și Cs ultimul fiind însă mai important prin cei doi izotopi radioactivi de viață lungă ^{134}Cs și ^{137}Cs. Elementul este electropozitiv monovalent iar tendința lui de a forma ioni complecși în soluție este practic nulă astfel că în procedeele industriale de extracție va rămîne în faza apoasă. Dar Cs poate forma săruri cu o solubilitate foarte redusă cu anioni complecși de felul fosfomolibdatului, comportare importantă la separarea lui ca deșeu radioactiv solid.

Grupa a II-a

În grupa metalelor alcalino-pămîntoase cîțiva izotopi sînt de viață lungă: ^{89}Sr, ^{90}Sr, ^{140}Ba dintre care ^{90}Sr prezintă o radiotoxicitate accentuată nu numai datorită lui $T_{1/2} = 28{,}5$ a dar și preferinței sale de a se fixa în oase. Elementele acestei grupe prezintă o foarte slabă tendință de a forma ioni complecși astfel că în procesele de extracție discutate vor rămîne în totalitatea lor în faza apoasă. Doar agenții puternici de chelare ca EDTA pot forma complecși cu acestea. Azotatul de Sr este solubil în apă dar nu și în HNO_3 concentrat.

Grupa a III-a

În grupa a III-a se află o serie de elemente radioactive-izotopi ai Y și lantanidelor de viață lungă ca: ^{90}Y, ^{91}Y, ^{141}Ce, ^{144}Ce, ^{147}Nd, ^{140}La ^{151}Sm, ^{154}Eu, ^{155}Eu. Acești izotopi și alții stabili din aceeași grupă au secțiuni eficace enorme și cu toate că randamentele la fisiune nu sînt prea mari contribuie serios la micșorarea fluxului de neutroni în reactor. Cu toate că elementele din această grupă formează complecși atît cu liganzi organici cît și cu azotații, totuși complecșii formați în faza apoasă nu sînt extractibili în procedeele menționate deoarece coeficienții lor de distribuție sînt mici. Excepție face Ce IV.

Comportarea chimică a actinidelor și lantanidelor este similară așa cum s-a văzut în Capitolul 1. Separarea lantanidelor între ele se face cu citrat, lactat sau izobutirat de pe o coloană cu rășină cationică tocmai datorită tendinței lor la complexare cu acizii carboxilici.

Grupa a IV-a

Membrul cel mai reprezentativ al acestei grupe este ^{95}Zr de 65 d în echilibru cu ^{95}Nb descendentul său care deci îl va însoți în permanență. Zirconiul se află în mediu azotic sub forma unor specii complexe în care acesta este tetravalent. În mediu de peste 5—6 M HNO_3 Zr IV se află ca $Zr(NO_3)_4$ dar funcție de aciditate și concentrația sa pot fi prezente și alte specii ca: $ZrOH(NO_3)_3$ și $Zr(NO_3)_6^{2-}$. Atît în procedeul Purex cît și în altele Zr IV este extras în faza organică în primul caz ca $Zr(NO_3)_4$ 2TBP. Lucrările experimentale au stabilit că Zr IV este extras în special la concentrații mari în HNO_3 și la temperaturi ridicate. O interferență dăunătoare o are Zr IV în prezența produșilor de degradare ai extractantului organic, TBP, în cîmp puternic de radiații. Zirconiul formează diverse specii cu produșii organici de radioliză menționați care apoi se elimină mult mai greu din faza organică. Zirconiul hidrolizează ușor iar produsele de hidroliză au natură coloidală cu comportare complet diferită de cea a ionului. În mediul de lucru, HNO_3 prezent la reprocesare hidroliza nu are loc.

Grupa a V-a

În grupa a V-a se află Nb V sub forma izotopului său radioactiv ^{95}Nb de 35 d descendent al ^{95}Zr. Niobiul joacă un rol dăunător în procesul extracției plutoniului. Niobiul hidrolizează foarte ușor așa că se întîlnește frecvent în soluții sub formă coloidală comportîndu-se din punct de vedere chimic diferit de o soluție adevărată. La concentrații reduse, după o teorie, Nb V ar fi prezent în faza apoasă sub forma unor specii complexe hidroxinitrice în echilibru cu specii polimerice care nu se extrag. La concentrații mari în HNO_3 Nb V ar forma însă specii complexe nitrice care ar fi extrase mai mult. În alte lucrări experimentale s-a demonstrat că Nb V este extras numai în prezența siliciului și de aici s-a putut trage concluzia că speciile coloidale sînt adsorbite de silice. Se știe că Nb V ca și Zr IV sînt ușor eliminate (adsorbite) pe coloane de silicagel proces aplicat la scară industrială la purificarea finală a uraniului în reprocesare cînd are loc o decontaminare avansată de radioactivitatea γ reprezentată în mare parte de cei doi izotopi.

Grupa a VI-a

Molibdenul face parte din această grupă și rezultă în reactorul nuclear cu randament mare, izotopul său ^{99}Mo fiind cel mai reprezentativ. Timpul său se înjumătățire de 66,7 ore nu este prea mare pentru a cere o deosebită atenție în ce privește nocivitatea sa. În soluție se găsește în general sub forma unui oxianion complex care nu este extras în faza organică.

Grupa a VII-a

În această grupă ^{99}Tc descendent al ^{99}Mo are o viață foarte lungă $T_{1/2} = 2{,}1 \cdot 10^5$ a și ar putea fi parțial extras în TBP ca pertechnetat. Acesta însă nu interferează serios în procesul separării U de Pu și PF. Technețiul poate fi eliminat din soluție ca oxid volatil Tc_2O_7 prin fierbere cu HNO_3. Hidrazina îl reduce la starea tetravalentă dar este ușor oxidată la Tc VII de către HNO_3.

Din aceeași grupă mai fac parte halogenii (VII B) dintre care iodul rezultă la fisiune cu un randament mare ca ^{131}I care este un puternic emițător γ. Timpul său de înjumătățire este de 8 d. Acest izotop poate reacționa cu extractantul organic și apoi este greu de îndepărtat. Un alt izotop al său ^{129}I are un $T_{1/2}$ foarte mare $1{,}7 \cdot 10^7$ a, prezentînd un mare pericol în ce privește contaminarea mediului ambiant. Eliminarea iodului este bine să se facă în etapele premergătoare extracției, prin volatilizare cu captare și adsorbție pe cărbune activ sau să fie reținut chimic.

Dintre izotopii iodului mai trebuie menționat ^{135}I de 6,7 h precursor al ^{135}Xe care joacă un rol important în reactorul nuclear absorbind puter-

nic neutronii și acționînd astfel asupra reactivității. Iodul rezultă din fisiune și se pare că se află ca iodură dar dizolvarea în HNO_3 îl transformă în iod liber.

Grupa a VIII-a

Ruteniul prezent în produsele de fisiune pune mari probleme în reprocesare deoarece este extras în faza organică impurificînd mai departe componentele fisionabile. Ruteniul se află ca ^{103}Ru(39,5 d) și ^{106}Ru(1,0 a). În soluții acide este prezent în starea tri sau tetravalentă iar în mediu de HNO_3 de mult timp este cunoscută existența ionului nitrosilruteniu $RuNO^{3+}$. Pornind de la acest ion în mediu de HNO_3 în prezența HNO_2 se va obține o serie de specii complexe hidratate. Speciile azotaților superiori sînt extrase în TBP în timp ce cei inferiori sau azotiții sînt mult mai puțin extrase. Temperatura coborîtă ca și aciditatea redusă ușurează extracția acestor specii. Radioliza fazei organice duce la componente care la rîndul lor pot reacționa cu Ru însoțind apoi U și Pu.

Trinitrații sînt extrași foarte bine în TBP iar *cis*-TBP complecșii sînt mult mai puternic reținuți în faza organică decît *trans*-TBP complecșii, însoțind astfel atît U cît și Pu. Forma *cis*-TBP la stripare ar însoți atît U cît și Pu și de aici apar alte complicații în procesul de decontaminare.

7.5.9. SEPARAREA PLUTONIULUI PRIN PRECIPITARE

Una dintre primele metode chimice de separare a plutoniului s-a bazat pe precipitare. Plutoniul tetravalent la scară trasoare poate fi coprecipitat pe Bi III folosit ca purtător neizotopic. Plutoniul tetravalent este deci coprecipitat pe fosfat de bismut. Coprecipitarea actinidelor se mai poate efectua pe LaF_3 și $La(OH)_3$.

LaF_3 este de asemenea un purtător pe care Pu IV poate fi antrenat însă prezintă dezavantajul unui precipitat gelatinos greu filtrabil.

În ce privește fenomenul de coprecipitare Fajans formulează următoarea lege: cu cît este mai mică solubilitatea compusului format din trasor cu anionul precipitatului cu atît va fi antrenată o cantitate mai mare de trasor. Astfel Ra este antrenat de $BaSO_4$. Mai tîrziu Otto Hahn (1926) propune o clasificare a fenomenelor de antrenare și face o distincție între coprecipitarea propriu-zisă și adsorbția de suprafață. În această clasificare se disting patru tipuri de antrenare: 1) cocristalizare izomorfă, 2) adsorbție de suprafață, 3) cristale mixte și 4) adsorbție internă.

Cocristalizarea izomorfă este legată de existența izomorfismului sau izodimorfismului. Macrocomponentul (purtătorul) și microcomponentul (ionul antrenat) formează cu ionul de precipitare compuși cristalini

izomorfi. În aceste condiții coprecipitarea este foarte probabilă. În cazul cristalelor mixte adevărate, substanțele care intervin trebuie să fie formate din elemente analoage și să aibă o structură cristalină identică. Parametrii rețelei trebuie să fie similari.

Adsorbția de suprafață este caracteristică precipitatelor proaspăt formate cu suprafață mare care adsorb microcomponentul. Regula lui Fajans este aplicabilă însă mai intervin și alți factori legați de sarcinile electrice. Adsorbția este favorizată cînd sarcina microelementului diferă de a precipitatului. Aciditatea mediului, ordinea de adăugare a reactivilor etc. pot de asemenea influența fenomenul. La regula Fajans-Paneth există și excepții.

Cristalele mixte anomale se formează chiar atunci cînd coprecipitarea are loc cu toate că microcomponentul și macrocomponentul cristalizează în sisteme diferite.

Adsorbția internă este mai rar întîlnită, Hahn o consideră uneori o simplă includere în masa precipitatului.

Distribuția trasorului în cristal (precipitat) respectă anumite legi cantitative. Pentru cocristalizarea izomorfă și probabil și pentru cristale anomale, distribuția trasorului în precipitat (cristal) satisface una din cele două legi limită. Dacă un cristal de sare de bariu în soluția saturată a sării lui conține ca trasor radiul, pe măsura creșterii cristalului are loc un schimb de ioni între bariu și radiu iar pe suprafață se fixează și ionii de radiu. În procesul lent de cristalizare în care are loc echilibrul stratului superficial cu soluția, distribuția radiului este dată de relația:

$$\frac{dx}{dy} = \lambda \frac{a - x}{b - y} \qquad (25)$$

unde dx este cantitatea de sare de radiu care a trecut în stratul elementar al cristalului, dy același lucru pentru bariu, a și b cantitățile totale ale celor două elemente în soluție, x și y cantitățile precipitate înaintea unui moment dat, λ constanta de cristalizare. Raportul cantităților de radiu și bariu în stratul care se formează la suprafață este proporțional cu raportul concentrațiilor care au rămas în soluție. Prin integrarea ecuației de mai sus știind că la $t = 0$, $x = 0$, $y = 0$ se obține relația generală:

$$\ln \frac{a - x}{a} = \lambda \ln \cdot \frac{b - y}{b}. \qquad (26)$$

Doerner și Hoskins au stabilit ecuația (26) care indică o distribuție logaritmică. Acest proces are loc prin evaporarea lentă a soluției saturate la temperatură constantă și sub continuă agitare. Distribuția este eterogenă.

Dacă întreg cristalul şi nu stratul superficial este adus la echilibru cu soluţia atunci se obţine o relaţie nediferenţială:

$$\frac{x}{y} : \frac{a - x}{b - y} = D \tag{27}$$

Aici raportul radiu/bariu în cristal este proporţional cu raportul concentraţiilor rămase în solutie. Aceasta este distribuţia omogenă Berthelot-Nernst. Coprecipitările din soluţii suprasaturate ca şi cele în care un precipitat fin se află în contact cu soluţia se apropie de această lege.

În cazul antrenării Pu IV de către $BiPO_4$ regulile de coprecipitare arată că ultimul nu este un bun purtător pentru acest element. Practica a demonstrat însă contrariul, eficacitatea $BiPO_4$ este foarte bună la coprecipitarea Pu IV. Precipitarea si antrenarea Pu IV se face rapid în $BiPO_4$ care este uşor solubil în acizi. Procesul are loc în anumite condiţii de lucru cînd se atinge un randament de antrenare de 98%. Trebuie subliniat că numai Pu IV este antrenat şi că Pu VI rămîne neafectat în soluţie. Odată însă cu Pu IV sînt coprecipitate şi unele PF care formează şi ele fosfaţi insolubili ca de ex.: Zr IV, Nb V şi Ce IV. Din soluţiile de azotat de uranil numai o parte din PF sînt antrenate. O bună separare de PF se face numai dacă procesul de coprecipitare are loc în prezenţa plutoniului oxidat la Pu VI. O coprecipitare pe $BiPO_4$ în prezenţa Pu VI va antrena numai PF menţionate fără a afecta plutoniul. În continuare acesta se reduce la Pu IV şi operaţia se repetă precipitarea avînd loc cu un factor de decontaminare ridicat. În practică soluţiile azotice în prezenţa $NaNO_2$ menţin uraniul şi plutoniul ca U VI şi Pu IV cu o eventuală complexare a uraniului ca sulfat. Se introduce Bi^{3+} şi se precipită apoi ca fosfat care va antrena Pu IV. Precipitatul se centrifughează şi se separă dar conţine aşa cum s-a arătat PF. Precipitatul se redizolvă în HNO_3 şi se oxidează la Pu VI de preferinţă cu $NaBiO_3$ care este totodată şi sursa de bismut. Urmează o altă precipitare cînd $BiPO_4$ va coprecipita PF iar Pu VI rămîne în soluţie. În continuare Pu VI este redus cu $NaNO_2$ la Pu IV iar procedeul se repetă. Un număr de cîteva oxidări, reduceri şi precipitările corespunzătoare asigură o purificare avansată. În final se poate efectua o precipitare pe LaF_3 cînd Pu IV este şi el coprecipitat. Separarea Pu-La se face prin precipitare cu H_2O_2.

Astăzi s-a renunţat la acest procedeu folosit iniţial la Hanford în S.U.A., datorită superiorităţii realizate de extracţia cu solvenţi.

Dezavantajul principal al metodei constă în pierderile de uraniu şi plutoniu care au loc în timpul procesului.

7.5.10. PRELUCRĂRI FINALE

Soluţiile finale de la tratamentele chimice amintite conţin uraniu, plutoniu şi PF. În ultimul caz PF se pot concentra prin evaporare, sau la rîndul lor suferă un tratament chimic şi în final aduse sub formă solidă sînt depozitate ca deşeuri radioactive. Asupra acestui punct se va mai reveni în cursul acestui capitol.

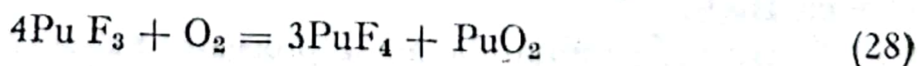
În ce priveşte soluţia de uraniu se găseşte sub forma azotică ca $UO_2(NO_3)_2$ hidratată. În general uraniul se va precipita cu amoniac ca $(NH_4)_2U_2O_7$ adică ADU. În alte cazuri se trece la forma de peroxid. Compuşii obţinuţi se pot apoi transforma în forma de oxizi UO_3 sau UO_2 care se prelucrează pentru a-l trece în combustibil nuclear sau se fluorurează cu HF anhidru cînd se obţine UF_4. Acesta din urmă se reduce cu Ca sau Mg la forma de metal.

În ce priveşte soluţiile de plutoniu, în final purificate şi concentrate prin evaporare sau schimb ionic, pot fi tratate în diverse moduri. Plutoniul sub forma III sau IV poate fi precipitat ca fluorură, hidroxid sau oxalat.

Obţinerea fluorurii de plutoniu

Din punct de vedere practic obţinerea PuF_4 prin precipitare este dificilă iar produsul se deshidratează greu pentru a ajunge la forma anhidră necesară obţinerii metalului. Pentru acest motiv astăzi PuF_3 se obţine la scară industrială şi se dehidratează la o formă anhidră. Obţinerea PuF_3 prin precipitare este deci posibilă. Din soluţiile azotice rezultate prin procedeele descrise se precipită PuF_3 cu ajutorul HF. În cazul cînd elementul se află sub formă tetravalentă, el este în prealabil redus. Soluţiile de Pu III chiar în mediu reducător de acid sulfamic se oxidează lent. Adăugarea acidului ascorbic înainte de precipitare înlătură acest neajuns, reducînd întreaga cantitate de Pu IV la Pu III. În timpul adăugării HF, temperatura joacă un rol în formarea cristalelor ca dealtfel şi concentraţia acizilor prezenţi. În general se lucrează cu concentraţii 5 M HNO_3 şi 4 M HF. Viteza de agitare ca şi timpul de reacţie influenţează creşterea cristalului şi respectiv posibilitatea de filtrare a PuF_3. În practică precipitarea se face în trepte, cu un control riguros al diverşilor parametri cît şi evitarea oxidării la Pu IV prin prezenţa reducătorului. Produsul se filtrează şi se usucă în aer la 100°C cînd se obţine PuF_3 uscată. În vederea preparării PuF_3 anhidre turta de PuF_3 rezultată prin precipitare şi uscată va fi în continuare calcinată la 600°C în mediu de gaz inert argon.

O altă variantă constă în oxidarea PuF_3 cu oxigen astfel:



$$4PuF_3 + O_2 = 3PuF_4 + PuO_2 \quad (28)$$

Procesul are loc cu creşterea treptată a temperaturii iar în final decurge la 400°C timp de două ore. Amestecul de $PuO_2 + PuF_4$ se reduce apoi la metal în condiţii ce se vor discuta mai tîrziu.

Obținerea oxalatului de Pu IV și Pu III

Oxalatul precipită din mediu de HNO_3 destul de concentrat cînd se depune în stare pură sub forma de $Pu(C_2O_4)_2 6H_2O$. Soluția inițială ajustată se încălzește ușor iar plutoniul se oxidează cu H_2O_2 la Pu IV.

Acidul oxalic soluție 1 M se adaugă treptat. Se lasă un timp de depunere, se filtrează și se spală cu o soluție nitrică conținînd acid oxalic. Turta obținută este supusă uscării în aer la 100°C. Prin urcarea temperaturii la 400°C și introducînd HF anhidru se obține direct PuF_4 anhidră.

O altă variantă pornește de la calcinarea oxalatului, prealabil uscat, la 300°C cînd rezultă PuO_2 care apoi poate fi tratat cu HF ducînd astfel la PuF_4, în condiții de fluorurare asemănătoare.

Procedeul cu oxalat este aplicat în Franța la La Hague și Marcoule pentru soluțiile rezultate din extracția cu solvenți. În acest procedeu se folosește la precipitare un acid oxalic 0,8—0,9 M. În mediul de precipitare aciditatea este ajustată la 2,5 M HNO_3 + 0,6 N H_2SO_4 și se lucrează la 60°C.

Plutoniul trivalent este de asemenea precipitat ca oxalat: $Pu_2(C_2O_4)_3$ x H_2O din soluții de 1 g/l Pu și la acidități pînă la 4 M HNO_3. În acest scop Pu IV este redus prealabil la Pu III iar precipitarea se poate face cu acid oxalic soluție sau solid. Procesul precipitării este mai simplu decît în cazul Pu IV și se realizează o purificare mai avansată. Soluțiile de Pu III trebuie și aici stabilizate așa cum s-a mai arătat cu acid sulfamic. Produsul obținut se usucă apoi se calcinează și în final se fluorurează.

Obținerea peroxidului de plutoniu

Obținerea peroxidului de plutoniu într-o formă dorită este o operație dificilă din cauza diverșilor compuși care rezultă. Cu toate acestea procedeul este avantajos, căci ca și în cazul uraniului realizează o purificare suplimentară iar pe de altă parte introduce în proces doar H_2O_2.

Precipitarea necesită respectarea riguroasă a unor reguli privind temperatura de lucru, timpul de reacție, concentrația de reactanți, viteza de agitare etc. Inițial se face o tratare cu H_2O_2 la 50—60°C pentru a trece Pu VI în Pu IV. Procedeul se poate aplica atît Pu III cît și Pu IV. Apa oxigenată concentrată se adaugă la 15°C lent pînă mediul atinge o anumită concentrație apoi se adaugă rapid. În continuare se respectă o serie de parametri pentru a se obține un produs care cristalizează în sistemul hexagonal dintr-un mediu acid 4—6 M. Filtrarea, spălarea și uscarea turtei se face într-un regim special.

Turta trebuie să aibă o anumită umiditate altfel poate reacționa brusc. Aceasta se fluorurează cu HF un timp determinat la 150°C (90 min) apoi la 600° timp de trei ore cînd se obține PuF_4. În lipsa ionului sulfat, fluorurarea se face la 600°C direct și în timp mai scurt.

Peroxidul uscat se poate fluorura la 600°C cu HF în prezența unor cantități reduse de oxigen rezultînd PuF_4.

7.6. OBȚINEREA METALULUI

Obținerea plutoniului metal reamintește în mare parte comportarea uraniului. În practica industrială s-a impus în cazul plutoniului ca și al uraniului reducerea unei fluoruri cu un metal alcalino-pămîntos calciul, în recipient sub presiune. Obținerea metalului în stare topită este realizată numai în aceste condiții cu o separare de zgura care se află în topitură. Similar cu uraniul se eliberează o căldură suficientă pentru a menține cele două faze în topitură. Reducerea altor halogenuri este de asemenea posibilă însă acestea fiind higroscopice sînt greu de folosit. Reducerea PuO_2 cu calciu duce, ca și la uraniu, la o zgură solidă care nu se separă de metalul în topitură. Folosirea PuO_2 ca materie primă care să permită efectuarea reducerii în diverse variante în care zgura s-ar obține fluidă nu pare atractivă. Astfel s-au folosit alți reducători sau s-au introdus fluxuri conținînd fluoruri sau cloruri însă rezultatele obținute nu pot concura procedeul reducerii PuF_3.

Reducerea PuF_4 duce de asemenea la dificultăți legate de faptul că plutoniul, fiind un emițător α, provoacă reacții nucleare cu fluorul element ușor, din care rezultă un flux intens de neutroni. Aceste considerente explică actualmente aplicarea metodei larg răspîndite de reducere a PuF_3 cu calciu.

PuF_3 se amestecă intim cu un exces de calciu metalic și o cantitate oarecare de inițiator *„booster"* iod. Amestecul se introduce în bombe de oțel căptușit cu CaF_2, reamintind astfel de uraniul metalic unde aparatura este similară. Bomba se încălzește din exterior, inițiatorul reacționează începînd cu 300°C iar procesul reducerii începe la 600°C. Presiunea urcă brusc în bombă, ca și temperatura, ca urmare a eliberării de căldură. Urmărirea temperaturii permite să se tragă concluzii asupra mersului reacției ca și o măsurare din exterior a fluxului de neutroni cu un contor. La terminarea reacției plutoniul metal se separă de zgura de fluoruri și deci reacția nucleară (α, n) încetează brusc, plutoniul ne mai fiind în amestec cu fluorul. După răcire plutoniul se scoate din bombă, se separă de CaF_2 și se spală ușor cu HNO_3 pentru îndepărtarea completă a zgurii.

Plutoniul obținut are o puritate de peste 99,8% și corespunde cerințelor nucleare.

Obținerea electrolitică a plutoniului din soluții apoase nu este posibilă datorită faptului că este electropozitiv. O situație asemănătoare apare la uraniu și ca și în acest caz s-a căutat să se efectueze electroliza sărurilor topite. În literatură s-au propus diverse variante dintre care una pornește de la electroliza $PuCl_3$ într-un amestec de cloruri ale unor metale alcaline ca LiCl, NaCl, KCl. Celula de electroliză este construită din materiale speciale. Catodul este din tantal iar anodul posedă o formă specială care permite eliberarea clorului prin masa de topitură clorurînd

astfel eventualul PuO_2 prezent. Plutoniul topit se colectează și este evacuat continuu în timp ce $PuCl_3$ se adaugă pentru electroliză.

Coroziunea mediului este deosebit de puternică.

7.7. DEPOZITAREA SOLUȚIILOR DE LA REPROCESARE

Prin procedeele de extracție cu solvenți organici, schimb ionic, precipitare etc., s-a realizat separarea uraniului, plutoniului, eventual neptuniului și a PF inclusiv transplutoniene. În ce privește plutoniul acesta s-a adus prin precipitare la un compus chimic solid care s-a livrat uzinei de elaborare a metalului sau a celei de fabricare a unei forme oarecare de combustibil nuclear.

Soluțiile de uraniu sînt depozitate în rezervoare separate funcție de gradul de îmbogățire. Pentru fiecare tip de uraniu există un rezervor separat, iar pentru uraniu îmbogățit în intervalul de concentrații 1,5—5% ^{235}U se ține seama de evitarea volumelor critice. Înainte de a fi trimise la depozitare soluțiile de uraniu sînt analizate riguros. Conductele sînt încălzite cu abur sau apă caldă pentru a nu se depune cristale de azotat de uranil. Soluțiile de azotat de uranil sînt depozitate în cisterne de 5 m^3 introduse în pereți de ciment și sînt menținute la 25°C cu un sistem de încălzire potrivit.

Pentru solventul organic sînt prevăzute rezervoare de depozitare de unde cu ajutorul pompelor acesta se poate reintroduce în circuit. În fabricație se introduce extractant regenerat.

În cazul soluțiilor puternic îmbogățite în ^{235}U depozitarea se face în vase mai mici de formă inelară pentru a se evita geometriile critice. Acestea sînt protejate de ziduri de beton pentru a absorbi neutronii emiși.

Eventualele soluții rezultate din diverse spălări sînt depozitate în rezervoare separate.

În ce privește soluțiile apoase deosebit de radioactive care conțin PF și transplutoniene rezultate în urma reprocesării prin extracție cu solvenți, sînt depozitate în rezervoare special amenajate în subteran, cu ecranare potrivită. Acestea sînt construite din oțeluri speciale și sînt prevăzute cu instalații de răcire și ventilație. Oțelurile folosite sînt deosebit de rezistente la coroziune. Scăpările nu sînt admise sub nici un motiv iar în eventualitatea apariției coroziunii rezervorului acesta este imediat schimbat.

Soluțiile din aceste rezervoare conținînd PF sînt trimise la instalațiile de prelucrare a deșeurilor de înaltă activitate.

7.8. PRELUCRAREA ŞI DEPOZITAREA DEŞEURILOR RADIOACTIVE

În unităţile nucleare care prelucrează substanţe radioactive rezultă deşeuri care la rîndul lor prezintă şi ele aceleaşi proprietăţi. Pentru acest motiv substanţele radioactive rezultate din procese chimice, care nu mai sînt utilizate, urmează să fie depozitate deoarece radioactivitatea şi natura lor nu permit o evacuare la canalizare. Înainte de depozitare aceste deşeuri urmează a fi prelucrate pentru a se reduce volumul lor. Dacă în laboratoarele obişnuite rezultă deşeuri radioactive la nivele mici sau medii, în uzinele care prelucrează combustibil nuclear în vederea valorificării plutoniului şi uraniului rămas, rezultă soluţii deosebit de radioactive. Produsele de fisiune precum şi celelalte actinide au o activitate enormă.

Ca urmare a celor de mai sus se remarcă faptul că apar nivele de radioactivitate diferită care în mod obişnuit se pot clasifica astfel: radioactivităţi reduse, medii şi mari.

7.8.1. SOLUŢII RADIOACTIVE DILUATE

Sursele de deşeuri radioactive diluate ar fi următoarele: soluţii de la uzinele de prelucrare a minereurilor de uraniu, laboratoare uzinale sau de cercetare care lucrează cu izotopi radioactivi, apa de răcire de la reactoarele nucleare, condensate şi rafinate diverse de la reprocesarea combustibilului nuclear epuizat etc. Volumele de soluţii care intervin în acest caz sînt enorme şi atunci cînd evacuarea la canalizare nu este posibilă trebuie reduse simţitor. Aşadar în alternativa acestor două soluţii se poate să se aplice concentrarea cu depozitare iar cînd nocivitatea componentelor nu este mare se pot evacua la canal după o prealabilă diluţie.

a) Diluţia componentelor radioactive

În situaţia cînd izotopul radioactiv nu prezintă o periculozitate mare iar timpul său de înjumătăţire este acceptabil, se poate evacua cu o prealabilă diluţie în apă fie într-un rîu fie în mare. Alteori se poate avea în vedere proprietăţile de schimb ionic al unor argile din sol şi deci o filtrare cu depozitare în pămînt va duce la reţinerea radioactivităţii. Apa eventual captată s-ar putea evacua într-un rîu sau în mare.

b) Concentrarea soluţiilor radioactive

Elementele radioactive care se află la o mare diluţie în mediu apos urmează a fi concentrate iar volumele reduse şi după separare apa este evacuată la canalizare. Componentele radioactive separate şi con-

centrate sînt pe urmă depozitate în condiţii speciale. Dintre procedeele cele mai frecvent întîlnite la acest punct se vor aminti cîteva:

Precipitarea

Precipitarea este unul dintre cele mai vechi procedee întîlnite la epurarea apelor unde folosirea unor substanţe chimice ca sulfaţii de aluminiu şi fier duce la hidroxizii respectivi care antrenează totodată particulele fine prezente ce se depun într-un decantor sau / şi sînt filtrate pe un filtru de nisip. Trebuie să se sublinieze că substanţele radioactive la rîndul lor au în general o comportare coloidală şi pot fi antrenate cu uşurinţă. O precipitare directă este dificilă deoarece chiar în cazul produşilor insolubili, cantităţile mici care intervin nu satisfac produsul de solubilitate. Pentru a exemplifica, se ia cazul ^{90}Sr care este un izotop radioactiv deosebit de nociv. O precipitare a lui cu $Ca(OH)_2$, odată cu formarea hidroxizilor de fier şi aluminiu, nu duce la o eliminare completă. Introducînd însă şi carbonat de sodiu, decontaminarea este aproape totală cînd ^{90}Sr este precipitat şi eliminat ca $SrCO_3$, altfel solubilitatea lui în apă este apreciabilă. Stronţiul precipită împreună cu $CaCO_3$ iar totodată sînt precipitate PR şi Co. Procesul aplicat aminteşte pe acela utilizat la dedurizarea apei şi deci ca şi acolo o mai bună decontaminare se poate realiza prin precipitarea fosfaţilor bazici de aluminiu şi fier. În afară de fenomenul precipitării propriu-zis o serie de izotopi radioactivi pot fi adsorbiţi pe suprafeţele unor precipitate ca $Fe(OH)_3$, sau TiO_2. În multe cazuri procesul este asemănător schimbului ionic, fiind vorba de proprietăţi cu caracter de schimb care aparţin unor ioni situaţi pe suprafaţa precipitatului. Procedeele industriale şi totodată şi aparatura folosită diferă ca mărime funcţie de cantitatea de soluţii supuse decontaminării. În general este vorba de instalaţii asemănătoare cu cele întîlnite la dedurizarea apei industriale, o decantare însoţită de filtrare. Procedeul alcalin amintit nu este eficace pentru izotopii radioactivi ai ruteniului sau cesiului. Ruteniul se poate însă îndepărta ca sulfură. Complecşii de nitro şi nitrozil ruteniu se pot descompune cu H_2S în soluţie acidă, cînd precipită sulfura insolubilă. Pe de altă parte ruteniul din soluţiile radioactive se poate reţine pe o coloană care conţine CuS. Precipitarea ruteniului ca sulfură îşi găseşte o aplicare largă la tratarea soluţiilor radioactive de la extracţia cu solvenţi, în procedeul reprocesării barelor epuizate de uraniu din reactor.

Evaporarea

Procedeul evaporării este deosebit de eficace atît în ce priveşte decontaminarea cît şi reducerea volumului soluţiilor. Evaporarea soluţiilor radioactive pune probleme speciale legate de aparatura respectiv evaporatorul folosit şi în special al materialelor constructive care trebuie să fie rezistente la o gamă cît mai largă de substanţe corozive. Un evapo-

rator întîlnit frecvent este de tipul cu tuburi calorizatoare, al cărui consum de abur pentru evaporare este de cca 1,1 kg/kg. Aparatul este de asemenea prevăzut cu posibilități de dezincrustare.

Schimbul ionic

Aplicarea rășinilor schimbătoare la decontaminarea apelor reziduale contaminate radioactiv s-a propus în special pentru unele PF cationice care nu pot fi eliminate prin precipitare. Soluțiile care urmează să fie tratate prin schimb ionic vor avea un conținut în săruri cît mai redus. Acest lucru impune ca efluenții rezultați la extracția cu solvenți organici în prezența agenților de salifiere, în faza apoasă, să fie tratați prin alte procedee. Procesul decontaminării prin schimb ionic are loc într-o coloană umplută cu rășină. Decontaminarea este deosebit de eficace deoarece procesul decurge în cascadă iar separarea componentelor radioactive este aproape completă. Rășina odată saturată se poate apoi regenera eluentul radioactiv care a străbătut coloana va avea un volum mult mai redus față de soluția inițială și poate apoi fi depozitat ca atare sau supus unor procese care-l va aduce la forma solidă. O instalație tehnologică va conține atît o coloană, sau mai multe, cu rășină cationică, cît și alta cu rășină anionică. În acest fel se pot elimina atît cationii cît și anionii radioactivi. Totuși în general regenerarea rășinii nu este de dorit deoarece componentele radioactive sînt reținute într-o formă solidă și pot fi stocate mai ușor. Dacă costul rășinii este ridicat atunci această ultimă modalitate se exclude preferîndu-se regenerarea. Considerentele de mai sus au dus la căutarea unor noi tipuri de schimbători de ioni mai ieftini și în special cei din clasa rășinilor sintetice minerale. Aceștia din urmă trebuie să posede o capacitate de schimb bună pentru a reține o cantitate cît mai mare de izotopi radioactivi sub formă solidă, excluzîndu-se astfel regenerarea. Masa de schimbător radioactiv în stare solidă va fi depozitată apoi ca atare.

Schema unui procedeu de decontaminare prin schimb ionic este mult mai costisitoare decît precipitarea. Schimbul ionic poate însă realiza o decontaminare foarte avansată putînd elimina 99,99% din radioactivitate. Pe de altă parte volumul soluției de la regenerare este de cca 2% din volumul soluției inițiale. Această reducere de volum nu poate fi realizată nici chiar de procedeele bazate pe evaporare. Schimbul ionic poate fi de asemenea folosit pentru a completa decontaminarea efectuată printr-un proces de precipitare. În acest caz rezultatele obținute sînt optime.

Un alt procedeu aplicat în practica decontaminării este electrodeionizarea care este eficace numai pentru soluții radioactive cu un conținut scăzut de săruri. Se presupune deci că inițial o mare parte din cationi au fost eliminați prin alte procedee (precipitare alcalină). Soluția trece printr-un pat mixt de rășină plasat între două membrane

schimbătoare. Anodul și catodul se află în spatele membranelor anionice și cationice. Impuritățile ionice care se concentrează în spațiile respective ale electrodului pot fi apoi eliminate cu o cantitate redusă de apă.

Produsele rezultate prin procedeele amintite se află sub formă de șlam radioactiv care trebuie uscat și adus la o formă compactă ce urmează să fie depozitat. Se presupune deci că forma solidă la care s-a adus șlamul suferind în prealabil un proces de compactizare și ardere prin adăugarea unor ingrediente îl face rezistent la depozitare în diverse medii cum ar fi apa mării. Un procedeu mai vechi aplicat încă și acum constă în înglobarea șlamului într-un beton sau așa cum se face la Mol în bitum topit (200°C). În aceste condiții apa se evaporă iar la răcire produșii radioactivi sînt reținuți în blocul solid.

7.8.2. DEȘEURI DE RADIOACTIVITATE FOARTE MARE

În procedeul Purex, în faza apoasă împreună cu PF se află americiul, curiul, și eventual o parte din neptuniu. Acest proces are loc în primul ciclu de extracție cînd uraniul și plutoniul trec în faza organică.

Problema deosebit de acută care se pune constă în modul în care aceste deșeuri radioactive din faza apoasă vor fi depozitate timp de zeci și chiar sute de mii de ani cu pericolele inerente unei astfel de situații. Nu trebuie să se neglijeze faptul că 35 kg PF și 10 kg transuraniene rezultă în o tonă de uraniu epuizat într-un reactor LWR. Foarte probabil depozitarea acestor deșeuri de foarte mare radioactivitate se va face în diverse formații geologice dar opinia publică este îngrijorată de pericolul potențial al acestora ca și de radioactivitatea deosebit de accentuată a actinidelor α emițătoare. Dacă din aceste deșeuri s-ar face o separare a actinidelor (transuraniene) în general Am, Cm de PF s-ar obține două fracțiuni de radiotoxicități și viață diferite. Astfel PF ar fi fracțiunea de viață mai scurtă care depozitate cca 600 ani ar ajunge la un nivel de radioactivitate asemănător minereurilor actuale existente în natură. Depozitarea s-ar face așa cum s-a arătat într-o formațiune geologică. Cealaltă fracțiune ar cuprinde actinidele și ^{129}I și ar ajunge la radioactivitatea pechblendei numai după 30 000 ani, nivel care se va menține încă cîteva sute de mii ani. Această situație arată clar că este necesară o separare a fracțiunilor amintite care s-ar realiza pe cale chimică.

Întrebarea care se pune este: Ce s-ar face cu actinidele menționate care ar trebui depozitate un timp atît de îndelungat? Pînă în prezent soluțiile sînt doar în stadiul de propuneri dar se poate presupune deja că unele din acestea ar fi viabile. Una din soluții ar fi ca aceste actinide să fie iradiate în reactorul nuclear și să fie transformate în PF sau actinide superioare cum este californiul a cărui viață este mult mai mică. Procedeele chimice aplicabile acestui tip de separări se vor discuta în capitolele viitoare.

Problema principală care se pune în cazul deşeurilor de mare radioactivitate care urmează a fi depozitate este de a le aduce la o formă cît mai concentrată. Soluţiile de mare activitate specifică sînt tratate în general prin evaporare şi deacidifiere. Evaporarea se aplică soluţiilor depozitate mai multe luni cînd PF de viaţă scurtă s-au eliminat. Astfel ^{131}I s-a eliminat complet. Deoarece PF se află în general în mediu azotic concentrat pot avea loc pierderi de ruteniu ca tetroxid care este volatil. Pentru acest motiv aciditatea mediului se menţine sub 10 M HNO_3. Apare astfel necesitatea reducerii acidităţii mediului proces care se poate face prin: neutralizare, extracţie cu solvenţi organici, distilare cu abur, distrugerea HNO_3 cu formaldehidă etc.

Deşeurile radioactive sub forma unui volum mare de soluţii necesită o concentrare şi stocare dacă este vorba de componente radioactive de viaţă lungă. Concentrarea acestor soluţii are loc prin evaporare şi apoi sînt depozitate în rezervoare deosebit de rezistente la coroziune ţinînd seama de mediul azotic existent. Există însă şi soluţii neutre care se pot depozita. Astfel s-a obişnuit în S.U.A. să se depoziteze soluţii neutre în timp ce în Europa se preferă mediul acid. Soluţiile acide pot fi evaporate şi concentrate mai mult (factor 200) deoarece concentraţia sărurilor permite acest lucru iar HNO_3 care distilă este recuperat. Soluţiile neutralizate cu NaOH duc la oxihidraţi şi formează $NaNO_3$ astfel că o evaporare cu un factor de peste 5 va duce la cristalizare. În timp ce pentru soluţiile acide se folosesc rezervoare de oţel inox, pentru soluţiile neutre oţelul obişnuit satisface din punct de vedere al coroziunii.

Această metodă se practică actualmente în multe ţări dar necesită o supraveghere atentă şi desigur înlocuirea periodică a rezervoarelor. Depozitarea se va face sute de ani şi din acest punct de vedere devine impracticabilă astfel că într-un viitor nu prea îndepărtat se va trece la stocarea deşeurilor aduse sub o formă solidă. În prezent acest sistem de depozitare este destul de frecvent iar pe de altă parte cercetări intense impulsionate de dezvoltarea programelor nucleare găsesc soluţii noi mai eficace care permit stocarea deşeurilor solide o perioadă mai îndelungată.

Transformarea deşeurilor radioactive lichide în solide prezintă o serie de avantaje: mai uşor de transportat, utilaje mai simple, risc mai redus de contaminare, necesită o supraveghere mai redusă etc.

Actualmente se consideră că aducerea soluţiilor radioactive la o formă solidă adecvată cum ar fi sticlele sau materialele ceramice ar rezolva problema depozitării.

Forma cea mai simplă de aducere a deşeurilor radioactive în stare solidă constă în a evapora complet soluţiile după care are loc calcinarea la 400—500°C odată cu denitrarea. În acest fel rezultă de obicei granule. Dintre procedeele de calcinare cel mai răspîndit este cel bazat pe principiul patului fluidizat. Soluţia radioactivă este fin pulverizată în pat fluidizat şi calcinată la temperatura menţionată. Patul fluidizat este

format din particule fine deja calcinate. Căldura necesară provine fie dintr-un sistem special fie arzînd combustibil lichid direct în pat. Înălţimea patului se menţine constantă iar produsul calcinat este continuu evacuat şi pneumatic transportat la containere în care se depozitează. În afară de avantajul procedeului continuu al metodei există şi dezavantaje legate de volumul mare de gaze, inclusiv vapori, care se degajă şi care trebuie purificate. Purificarea lor se face prin spălare în recipienţi „ad hoc" eventual tuburi venturi urmată de condensare şi trecerea gazului prin silicagel pentru a reţine urmele de radioactivitate. Apa de spălare se acumulează şi apoi urmează a fi concentrată prin evaporare. Produsul solid calcinat obţinut nu are caracteristici bune pentru a fi depozitat ca atare, avînd solubilitate mare, granule fine, conductibilitate termică slabă etc.

O astfel de uzină de prelucrare a deşeurilor există la Idaho S.U.A. pentru deşeuri radioactive de la combustibilul nuclear puternic îmbogăţit.

Granulele fine calcinate se amestecă cu aditivi şi se topesc pentru a rezulta o sticlă sau un material ceramic. Mai există posibilitatea ca însăşi soluţia radioactivă să fie amestecată cu aditivi iar ceea ce rezultă urmează să se evapore, să se denitreze şi să se treacă la producerea topiturii-sticlă sau ceramic.

În Canada la Chalk River, soluţia radioactivă de la retratarea combustibilului nuclear epuizat s-a amestecat cu nefelin-sienit-var şi s-a topit la 1350°C iar sticla radioactivă rezultată s-a depozitat ca atare. În Anglia la Harwell s-a pus la punct un procedeu în care se obţine o sticlă radioactivă (20—40% oxizi radioactivi) pe bază de borosilicat la 1050°C. În Franţa se obţine o sticlă similară pe bază de borosilicat care include deşeurile radioactive de la uzina de prelucrare a combustibilului nuclear epuizat de la Marcoule. Deşeul radioactiv se amestecă cu o sticlă, se calcinează la 300°C şi apoi la temperatura de topire. Produsul topit se trece la container. Procedeul discontinuu de la Marcoule a fost înlocuit cu unul continuu unde calcinarea se face în cuptor rotativ iar topirea într-un cuptor separat de unde produsul curge în containere. Procesul se va aplica şi la La Hague pentru deşeuri similare de la uzina de reprocesare. În Anglia se construieşte o uzină la Windscale unde soluţia radioactivă şi aditivii care vor duce la sticlă, alimentează un recipient cilindric în care are loc evaporarea, denitrarea şi topirea, ducînd la o sticlă pe bază de borosilicat.

În ce priveşte obţinerea unui material ceramic, studii intense s-au efectuat în S.U.A. Un procedeu porneşte de la soluţia radioactivă care este trecută într-un atomizor, încălzită la 750°C iar picăturile se usucă şi final la bază se obţin particule calcinate. Acestea sînt amestecate cu un material sinterizat iar amestecul trece prin cădere într-un container care se află într-un cuptor de topire. După topire containerul este transportat la depozitare. Studii similare s-au efectuat în U.R.S.S., R.F.G., Japonia etc.

În alte procedee studiate se propun soluţii diverse ca: granulele radioactive vitrificate să se includă într-o matrice metalică şi să se depoziteze ca atare (conductibilitate termică foarte bună în vederea eliminării căldurii degajate în timpul dezintegrării radioactive). Eurochemic studiază posibilitatea obţinerii unui material ceramic granular pe bază de fosfat de aluminiu şi apoi acesta se încorporează într-un metal. În S.U.A. şi Suedia se studiază procedee în care soluţia radioactivă este trecută pe un schimbător de ioni anorganic unde sînt reţinute elementele radioactive iar după saturare totul se sinterizează.

Cercetările continuă pretutindeni şi desigur se vor găsi şi alte soluţii ţinînd seama de importanţa deosebită a problemei, prelucrării şi stocării un timp îndelungat în deplină siguranţă a deşeurilor radioactive care vor rezulta în cantităţi din ce în ce mai mari ca urmare a creşterii numărului de centrale nucleare. O atenţie deosebită se acordă protejării mediului înconjurător ţinînd seama de pericolul mare ce-l prezintă substanţele radioactive atît pentru om cît şi pentru natură în general.

7.9. COMPORTAREA PLUTONIULUI ÎN SOLUŢIE

Plutoniul metal este solubil în acizii concentraţi, clorhidric, percloric, fosforic. Acidul azotic nu-l atacă aproape deloc. În soluţie acidă în condiţii în care hidroliza este evitată, plutoniul se poate găsi în diverse stări de oxidare. Astfel ionii plutoniului în soluţie apoasă prezintă diverse coloraţii: Pu^{3+} albastru spre violet, Pu^{4+} brun, PuO_2^+ purpuriu, PuO_2^{2+} este colorat galben spre brun. Aceste culori pot fi alterate de prezenţa altor ioni care dau naştere unor specii complexe.

Caracteristica cea mai importantă a Pu IV în soluţie apoasă este capacitatea sa de a disproporţiona.

Pe de altă parte plutoniul poate hidroliza, procesul fiind iniţiat chiar la acidităţi reduse şi apoi speciile obţinute formează polimeri. O proprietate a plutoniului în diverse stări de oxidare este capacitatea sa de a forma complecşi atît cu reactivi anorganici cît şi organici. Speciile formate în faza apoasă sînt apoi extrase în solvenţi organici proces de care se ţine seama la obţinerea sa la scară industrială.

În cele ce urmează se va insista asupra proprietăţilor mai importante pentru chimia plutoniului şi totodată pentru aplicaţiile practice care rezultă.

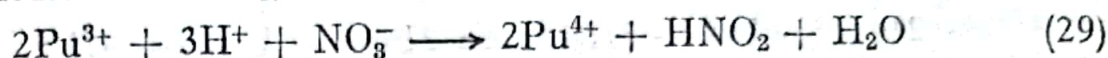
7.9.1. REACŢII DE OXI-REDUCERE

Se cunoaşte, după datele de literatură, că plutoniul este un element care posedă mai multe stări de oxidare Pu III, IV, V, VI şi VII şi că este chiar posibilă coexistenţa mai multor stări de valenţă. Reacţiile în care, ca şi la alte elemente, trecerea de la o stare la alta implică ruperea

legăturii metal-oxigen decurg cu o viteză redusă ca în sistemul Pu IV—Pu VI sau Pu IV — Pu V.

Unul dintre reactivii deja întîlniți în chimia plutoniului este azotitul sau acidul azotos. Ionul NO_2^- oxidează Pu III la Pu IV și reduce Pu VI la Pu IV stabilizîndu-l la forma tetravalentă, proces necesar la extracția cu solvenți. Reducerea Pu VI la Pu IV este însă mai lentă și necesită prezența unui reducător mai potrivit precum este Fe II.

În mediu de HNO_3, Pu III este oxidat după reacția de mai jos:

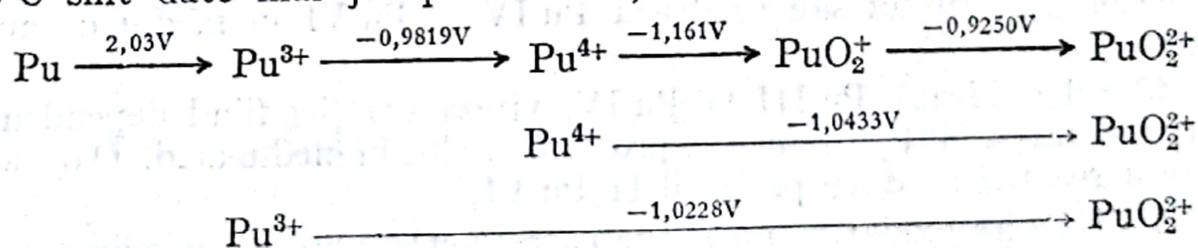


$$2Pu^{3+} + 3H^+ + NO_3^- \longrightarrow 2Pu^{4+} + HNO_2 + H_2O \qquad (29)$$

Prezența NO accelerează (autocatalitic) oxidarea căci formează HNO_2 o situație deja întîlnită în procesul extracției cu solvenți organici unde oxidarea Fe II era de asemenea prevenită prin distrugerea acidului azotos. În acest scop se introduce acidul sulfamic care distruge HNO_2 alteori se poate folosi hidrazina. Menținerea Pu III un timp mai îndelungat presupune și prezența acidului ascorbic al cărui rol a mai fost discutat. Comportarea HNO_2 depinde foarte mult de aciditatea mediului. În mediu slab azotic Pu VI este redus la Pu V iar acesta la Pu III deoarece la rîndul său Pu IV este și el transformat. La acidități 2 M HNO_3 pot coexista următoarele specii: Pu VI, Pu V, Pu IV și Pu III. Mărirea concentrației HNO_3 duce la scăderea Pu V și Pu III însă crește Pu IV. În soluții azotice de concentrație redusă Pu IV este complet redus de HNO_2. Oxidarea Pu III de către HNO_2 în alte medii ca: HCl, $HClO_4$ este mai lentă comparabil cu HNO_3.

Acidul azotic oxidează Pu IV la Pu VI și odată cu micșorarea acidității pînă la 0,2 M HNO_3 viteza de reacție crește, fiind favorizată și de concentrația Pu IV. Micșorînd concentrația sub 0,2 M HNO_3 viteza de reacție scade probabil ca urmare a prezenței speciilor polimerice. Procesul este influențat și de existența unor azotați.

Oxidarea și reducerea plutoniului se poate face și pe cale electrolitică procesul avînd loc reversibil din mediu acid. Plutoniul este redus la catod pînă la starea Pu III. Reducerea lui la metal din soluție apoasă nu este posibilă fiind un element puternic electropozitiv. Potențialele formale la 25°C sînt date mai jos pentru soluții 1 M $HClO_4$ și 1 M OH^-:

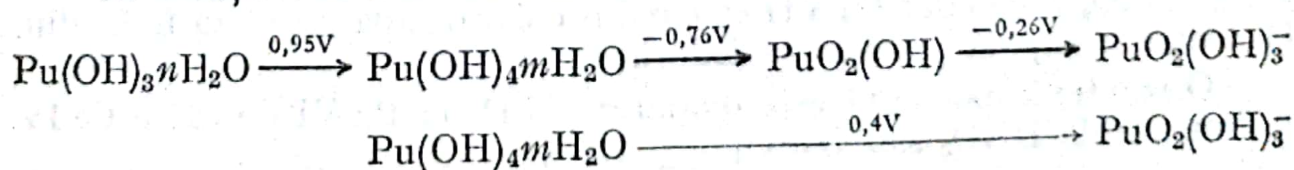


$$Pu \xrightarrow{2,03V} Pu^{3+} \xrightarrow{-0,9819V} Pu^{4+} \xrightarrow{-1,161V} PuO_2^{+} \xrightarrow{-0,9250V} PuO_2^{2+}$$

$$Pu^{4+} \xrightarrow{-1,0433V} PuO_2^{2+}$$

$$Pu^{3+} \xrightarrow{-1,0228V} PuO_2^{2+}$$

În soluții 1 M OH^- sînt date următoarele valori:

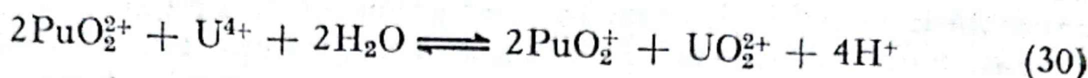


$$Pu(OH)_3nH_2O \xrightarrow{0,95V} Pu(OH)_4mH_2O \xrightarrow{-0,76V} PuO_2(OH) \xrightarrow{-0,26V} PuO_2(OH)_3^-$$

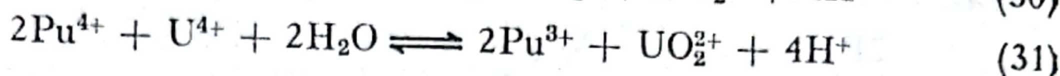
$$Pu(OH)_4mH_2O \xrightarrow{0,4V} PuO_2(OH)_3^-$$

Aceste potențiale sînt destul de apropiate pentru a permite existența a două sau mai multe stări de valență concomitent.

Pu IV poate fi redus la Pu III de către U IV care îl stabilizează ca atare în soluții azotice iar dacă se utilizează $U(SO_4)_2$ este mai eficient chiar decît ferosulfamatul. Pu VI este redus de către U IV iar ecuațiile care au loc sînt următoarele:

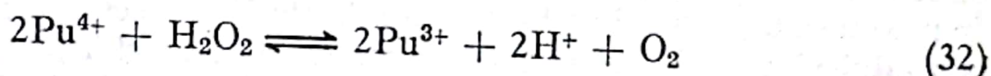


$$2PuO_2^{2+} + U^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons 2PuO_2^{+} + UO_2^{2+} + 4H^{+} \qquad (30)$$

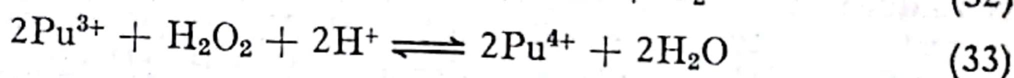


$$2Pu^{4+} + U^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons 2Pu^{3+} + UO_2^{2+} + 4H^{+} \qquad (31)$$

Apa oxigenată reacționează cu plutoniul pe diverse căi. În mediu acid Pu VI este redus la Pu V care apoi disproporționează astfel că se pot găsi în soluție cele 4 stări de valență amintite. Desigur cinetica este influențată de natura acidității și ionilor prezenți. În funcție de condițiile de lucru pot avea loc reacții atît de oxidare a Pu III la Pu IV cît și de reducere a ultimului. Plutoniul este deci un catalizator pentru descompunerea H_2O_2. Reacțiile care au loc sînt următoarele:

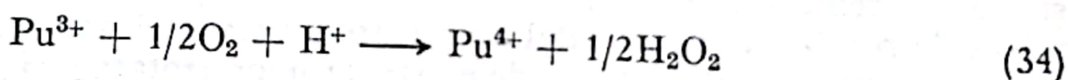


$$2Pu^{4+} + H_2O_2 \rightleftharpoons 2Pu^{3+} + 2H^{+} + O_2 \qquad (32)$$

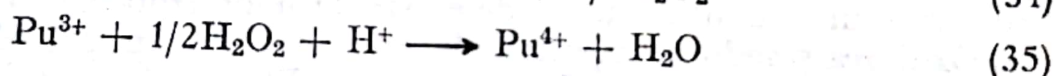


$$2Pu^{3+} + H_2O_2 + 2H^{+} \rightleftharpoons 2Pu^{4+} + 2H_2O \qquad (33)$$

Între Pu III și Pu IV există un raport dependent de natura mediului. Prezența ionilor complexanți joacă un rol important în reacția Pu VI cu H_2O_2. Plutoniul trivalent poate fi oxidat de către oxigen dar se presupune că procesul ar avea loc prin diverse mecanisme și ar predomina cel care s-ar face prin intermediul H_2O_2 rezultate din prima reacție de mai jos:



$$Pu^{3+} + 1/2O_2 + H^{+} \longrightarrow Pu^{4+} + 1/2H_2O_2 \qquad (34)$$



$$Pu^{3+} + 1/2H_2O_2 + H^{+} \longrightarrow Pu^{4+} + H_2O \qquad (35)$$

Oxidarea directă a fost studiată prin intermediul Fe II care distruge H_2O_2. Oxidarea depinde astfel de presiunea parțială a O_2 ca și de SO_4^{2-} însă rolul H^{+} pare a fi minor.

Ozonul la rîndul său oxidează Pu IV la Pu VI în mediu de acid azotic.

Clorul oxidează Pu III la Pu IV, viteza reacției fiind dependentă de concentrația HCl prezent căci procesul are loc în mediu acid. O durată mare a reacției ar duce probabil la Pu VI.

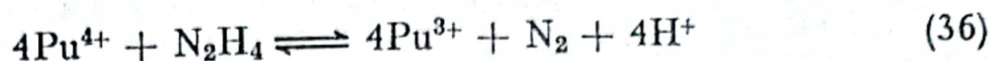
Pu III este oxidat la Pu IV de către XeO_3 în mediu percloric.

Din mediu puternic alcalin Pu VI este oxidat la Pu VII de către: BrO^-, MnO_4^-, AgO dar Pu VII este redus chiar de apa prezentă în mediu. O reducere rapidă se face cu iodură.

O reacție importantă este oxidarea Pu IV la Pu VI de către Ce IV din mediu de HNO_3 sau H_2SO_4.

Acţiunea reducătoare a HNO_2 a fost deja menţionată.

Hidrazina reduce atît Pu IV cît şi Pu VI. În primul caz procesul s-a studiat în mediu de HNO_3. Pentru Pu IV în exces are loc reacţia:

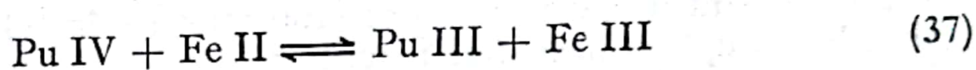


$$4Pu^{4+} + N_2H_4 \rightleftharpoons 4Pu^{3+} + N_2 + 4H^+ \qquad (36)$$

Hidrazina în exces conduce la Pu III însă din reacţie rezultă şi NH_4^+. În ce priveşte Pu VI el este redus de hidrazină din mediu de HNO_3 la Pu V. Dacă în soluţie este prezent HNO_2 atunci hidrazina îl distruge conform reacţiilor (9).

La rîndul ei şi hidroxilamina reduce Pu IV la Pu III.

Fe II, Ti III, V III, reduc Pu VI la Pu III treptat, prin procese succesive de schimb în care intervine un electron. Studiile efectuate au arătat că reacţia poate fi condusă la Pu V. Aşa cum s-a mai menţionat, Fe II reduce cu uşurinţă Pu IV la Pu III după reacţia:



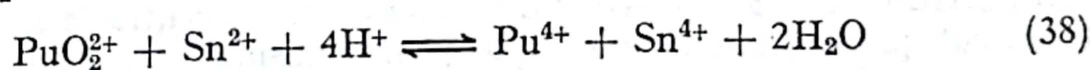
$$\text{Pu IV} + \text{Fe II} \rightleftharpoons \text{Pu III} + \text{Fe III} \qquad (37)$$

Viteza reacţiei este influenţată de tăria ionică cît şi de natura ionilor prezenţi. Prezenţa ionului Cl^- măreşte viteza reacţiei.

Ti III reduce Pu VI la Pu V o reacţie lentă dar acesta din urmă este rapid redus la Pu IV şi în final procesul decurge pînă la Pu III.

Un alt reducător studiat a fost V III în mediu apos percloric, cînd s-a constatat că Pu VI trece în Pu V. Procesul reducerii Pu IV la Pu III cu ajutorul V III are loc prin diverse mecanisme funcţie de aciditatea mediului care influenţează viteza de reacţie.

Procesul de reducere al Pu VI cu Sn II în mediu de $HClO_4$ şi Cl^- are loc rapid după următoarea reacţie:



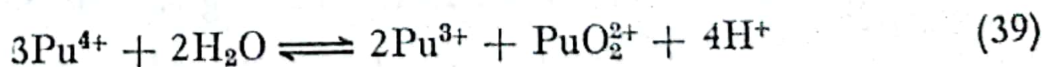
$$PuO_2^{2+} + Sn^{2+} + 4H^+ \rightleftharpoons Pu^{4+} + Sn^{4+} + 2H_2O \qquad (38)$$

Reacţia decurge direct la Pu IV mecanism studiat prin reducerea Pu V cu Sn II proces mult mai lent. În reacţia (38) schimbul are loc prin doi electroni.

7.9.2. REACŢII DE DISPROPORŢIONARE

În cadrul reacţiilor redox s-a amintit de posibilitatea existenţei simultane în soluţie apoasă a celor patru stări de valenţă. În mare parte această comportare este rezultatul fenomenului de disproporţionare întîlnit şi la alte actinide.

Pu IV disproporţionează din mediu acid astfel:



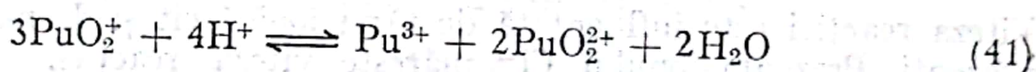
$$3Pu^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons 2Pu^{3+} + PuO_2^{2+} + 4H^+ \qquad (39)$$

Rabideau determină constanta de echilibru a reacției din mediu de $HClO_4$ ținînd seama și de influența radiațiilor α. La acidități scăzute există probabilitatea hidrolizei dar autorul introduce corecția necesară caracteristică acestui fenomen. În mediu de HNO_3 apare rolul complexant al NO_3^-. În reacția (38) se remarcă rolul jucat de aciditatea mediului respectiv a $[H^+]$. Măsurătorile experimentale indică o dependență mai mare decît puterea patra fapt stabilit din produsele de radioliză și hidroliză. Constanta de echilibru este dată de relația de mai jos:

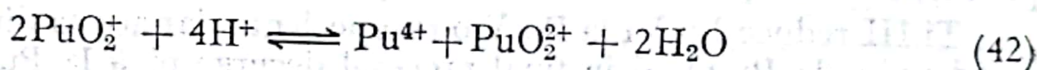
$$K = [\text{Pu III}]^2\ [\text{Pu VI}]\ [H^+]^4/[Pu^{4+}]^3 \qquad (40)$$

În mediu de HCl reacția este mai rapidă și desigur dependentă de $[H^+]$ însă influența produselor de radioliză este neglijabilă, sau în ori ce caz mai mică. Temperatura joacă un rol important în procesul disproporționării și anume mărește valoarea lui K.

Pu V suferă de asemenea o disproporționare în soluții de aciditate mai redusă după următoarele reacții:

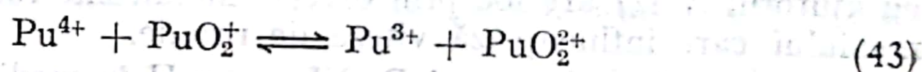


$$3PuO_2^+ + 4H^+ \rightleftharpoons Pu^{3+} + 2PuO_2^{2+} + 2H_2O \qquad (41)$$



$$2PuO_2^+ + 4H^+ \rightleftharpoons Pu^{4+} + PuO_2^{2+} + 2H_2O \qquad (42)$$

Potențialele redox permit existența celor patru stări de valență care sînt în echilibru astfel că:



$$Pu^{4+} + PuO_2^+ \rightleftharpoons Pu^{3+} + PuO_2^{2+} \qquad (43)$$

Reacția de disproporționare s-a studiat în diverse medii ca: HCl, HNO_3, $HClO_4$ etc. și s-a dedus dependența de concentrația în ioni $[H^+]$. În cazul prezenței ionilor complecși mecanismul este influențat de capacitatea de complexare pentru diverși produși de disproporționare. Plutoniul pentavalent disproporționează mult mai lent în soluții slab acide și astfel se poate stabiliza un timp suficient pentru efectuarea diverselor determinări. Constanta de echilibru pentru cele patru stări de valență menționate este dată de relația:

$$K = \frac{[\text{Pu III}]\ [\text{Pu VI}]}{[\text{Pu IV}]\ [\text{Pu V}]} \qquad (44)$$

Literatura indică diverse valori ale lui K funcție de mediul acid, tăria ionică, natura ionilor etc. După Rabideau-Kline valoarea lui K corectat la hidroliză din mediu ClO_4^- este independent de aciditatea cuprinsă între 0,1 și 1 M și are valoarea 13,1. În apă grea valoarea lui K este de cca trei ori mai mare.

7.9.3. REACȚII DE COMPLEXARE

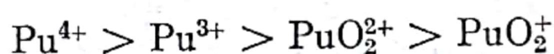
În procesul de formare al complecșilor se poate scrie o relație generală prin care un cation M reacționează cu ligandul L iar de aici se deduce imediat notînd cu K constanta de echilibru iar cu β cea de stabilitate:

$$K_1 = \beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]}$$

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

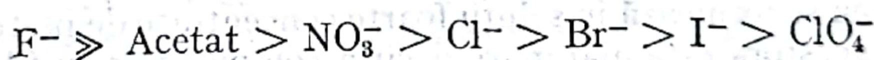
Studiile privind formarea complecșilor în soluție apoasă cît și interpretarea cantitativă a procesului, stabilirea speciilor complexe, a constantelor de echilibru și stabilitate etc., se fac în general pornind de la metode spectrofotocolorimetrice, potențiometrice, schimb ionic, extracție cu solvenți etc. Natura speciilor complexe, complecșii interni sau externi (*inner* sau *outer sphere*) se determină spectrofotocolorimetric pornind de la considerentul că primii produc schimbări în spectrul de absorbție.

Tendința la complexare a unui cation M^{n+} este favorizată de raza ionică mică și sarcina mare. Pe măsura creșterii razei ionului probabilitatea la complexare scade. Pentru acest motiv tendința la complexare a stărilor obișnuite de valență ale plutoniului este:



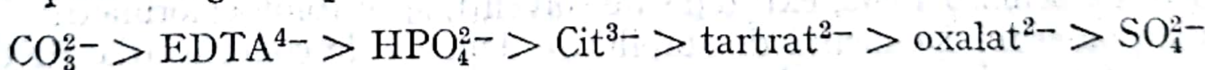
$$Pu^{4+} > Pu^{3+} > PuO_2^{2+} > PuO_2^{+}$$

Dintre anionii anorganici cea mai mică tendință la complexare o prezintă ClO_4^- cum dealtfel este bine cunoscut în timp ce pentru Cl^- NO_3 și F^- adică pentru complecșii Pu IV cu liganzi monovalenți se respectă ordinea următoare:



$$F^- \gg \text{Acetat} > NO_3^- > Cl^- > Br^- > I^- > ClO_4^-$$

iar pentru liganzi polivalenți situația este următoarea:



$$CO_3^{2-} > EDTA^{4-} > HPO_4^{2-} > Cit^{3-} > \text{tartrat}^{2-} > \text{oxalat}^{2-} > SO_4^{2-}$$

Dealtfel este cunoscut faptul că un acid tare este un reactiv de complexare slab și invers un acid slab complexează mult mai puternic. Așa se explică capacitatea accentuată la complexare a anionilor acizilor bivalenți menționați: carbonat, oxalat, tartrat etc. Dintre anionii anorganici tendința la complexare întîlnită în general este:



$$PO_4^{3-} > SO_4^{2-} > Cl^- > ClO_4^-$$

Așadar acidul fosforic este un agent de complexare mai puternic, comportare frecvent întîlnită în chimia actinidelor.

Complecşii cu ionii: Cl^-, Br^-, NO_3^-

În general complecşii cu Pu III sînt puţin cunoscuţi datorită tendinţei reduse la complexare. La concentraţii cuprinse între 2—8 M Cl^- se cunosc speciile $PuCl^{2+}$ şi $PuCl_2^+$.

În schimb Pu IV formează mult mai uşor specii complexe decît Pu III iar cu ionul Cl^- se cunosc diverşi compuşi. Grenthe-Noren realizează o serie de lucrări experimentale cantitative în care stabilesc următoarele specii: $PuCl^{3+}$, $PuCl_2^{2+}$, $PuCl_3^+$ lucrînd la tării ionice ridicate 4 M $HClO_4$. La concentraţii mari ale Cl^- predomină însă specii anionice ca $PuCl_6^{2-}$ care sînt mai stabile decît cele corespunzătoare U IV şi Np IV.

Pu III formează cu Br^- specii slabe de acelaşi tip ca cele cu Cl^-

Pu IV dă naştere în fază apoasă la următoarele specii: $PuBr^{3+}$ şi $PuBr_2^{2+}$ în timp ce hexabromocomplexul a fost stabilit numai în mediu neapos ca acetonitrilul.

Pu VI are tendinţa de a forma complecşi mai uşor cu Cl^- decît cu NO_3^- adică invers comportării generale iar probabilitatea de a duce la specii complexe cu F^- este practic nulă. În cazul Pu VI la concentraţii mari în Cl^- se cunosc următoarele componente anionice: $PuO_2Cl_3^-$, $PuO_2Cl_4^{2-}$ iar la concentraţii sub 2 M sînt prezente şi cele cationice PuO_2Cl^+ sau neutre PuO_2Cl_2.

Mult mai des întîlnite sînt speciile complexe cu NO_3^- a căror importanţă a fost subliniată în procesul extracţiei cu solvenţi privind separarea U, Pu şi PF.

Shevchenco et al. studiază existenţa speciilor complexe ale Pu III şi indică formarea următoarelor combinaţii: $PuNO_3^{++}$, $Pu(NO_3)_2^+$, $Pu(NO_3)_3$.

Pu IV formează un număr mare de complecşi. În funcţie de condiţiile de lucru se pot obţine o gamă cuprinsă între $Pu(NO_3)^{3+}$ ... $Pu(NO_3)_6^{2-}$. Desigur ultima se formează în soluţii foarte concentrate de peste 7 M NO_3^-. Stabilitatea acestora este mai mare decît a complecşilor cu Cl^-. Studiile calitative şi cantitative efectuate în vederea stabilirii acestor specii s-au bazat pe schimb ionic, extracţie de solvenţi, spectrofotocolorimetrie şi potenţiometrie. Domeniul de stabilitate depinde de concentraţia HNO_3 factor foarte important în procesul extracţiei cu solvenţi organici. Astfel $Pu(NO_3)_4$ predomină la o aciditate cuprinsă între 3—4 M HNO_3. Prezenţa azotaţilor poate coborî această valoare în schimb speciile anionice sînt mai reduse ca proporţie. Lucrările experimentale au arătat că NH_4NO_3 are o putere de complexare mai redusă decît HNO_3. La concentraţii mari în azotaţi se presupune că ar exista formele $HPu(NO_3)_6^-$ şi $HPu(NO_3)_6$.

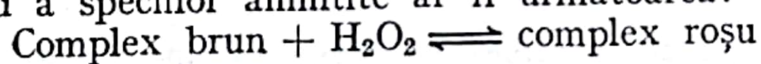
Totodată s-a mai observat că spectrul de absorbţie, λ şi intensitatea, variază cu temperatura într-un mod asemănător cu concentraţia HNO_3 şi de aici se poate trage concluzia că există o comportare similară reflec-

tată în variația gradului de complexare adică înlocuirea apei de cordinație de către NO_3^-.

Plutoniul hexavalent formează unele specii complexe cu NO_3^-, însă capacitatea sa de complexare este mai redusă decît a Pu IV. Acest lucru se reflectă în faptul că și la concentrații mari în HNO_3 de 8—10 M mai există încă specii cationice. Printre speciile cunoscute se menționează: $PuO_2(NO_3)^+$, $PuO_2(NO_3)_2$, $PuO_2(NO_3)_3^-$, iar ultima se formează la acidități de peste 12 M HNO_3. Primele două predomină la concentrații cuprinse între 4—5 M HNO_3. La concentrații peste 4 M HNO_3 în spectrul de absorbție apare picul caracteristic trinitratului.

Complecși peroxidici

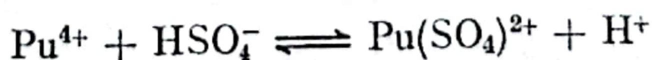
Plutoniul tetravalent în soluție apoasă clorhidrică în care se adaugă H_2O_2 formează colorații diferite funcție de cantitatea de reactiv adăugată. La început rezultă un compus brun apoi continuînd adăugarea H_2O_2 se schimbă la culoare și devine roșu. În final precipită un peroxid al Pu IV. Studiile efectuate au arătat că nu poate avea loc un proces de oxidare sau de reducere și că prin adăugarea H_2O_2 schimbările de culoare ca și cele de intensitate în spectrele de absorbție confirmă formarea unor complecși ai Pu IV. În cazul complexului brun s-ar forma o specie conținînd doi atomi de plutoniu și un grup peroxidic. Un exces de H_2O_2 duce deci la schimbarea colorației în roșu cînd s-ar forma o specie cu exces de peroxid. Acești complecși sînt stabili. Reacția de formare la echilibru a speciilor amintite ar fi următoarea:

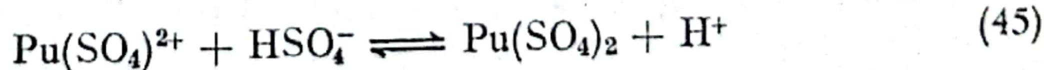

$$\text{Complex brun} + H_2O_2 \rightleftharpoons \text{complex roșu}$$

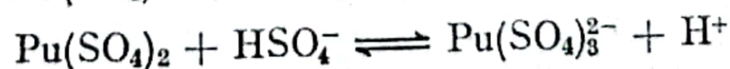
Specii complexe cu liganzi anorganici divalenți

Pu III formează cu ionul sulfat două specii complexe stabilite prin schimb ionic (cationic) și anume: $Pu(SO_4)^+$ și $Pu(HSO_4)_2^+$.

Pu IV este cunoscut pentru capacitatea sa de a forma complecși stabili. Metodele de studiu folosite ca: schimb ionic, extracția cu solvenți și spectrofotocolorimetria au stabilit cert existența $Pu(SO_4)^{2+}$ la concentrații mai scăzute de 0,1 M. Mărirea concentrației SO_4^{2-} va duce la specia neutră $Pu(SO_4)_2$. Studiile spectrofotocolorimetrice au confirmat existența următoarelor reacții:


$$Pu^{4+} + HSO_4^- \rightleftharpoons Pu(SO_4)^{2+} + H^+$$


$$Pu(SO_4)^{2+} + HSO_4^- \rightleftharpoons Pu(SO_4)_2 + H^+ \qquad (45)$$


$$Pu(SO_4)_2 + HSO_4^- \rightleftharpoons Pu(SO_4)_3^{2-} + H^+$$

Studiile efectuate la valori ale tăriei ionice $I = 2$ și concentrații variabile în SO_4^{2-} confirmă existența unei specii anionice $Pu(SO_4)_3^{2-}$.

La concentrații și mai mari în SO_4^{2-} s-ar forma $Pu(SO_4)_4^{4-}$. Trebuie totuși subliniat că nu întotdeauna metoda spectrofotocolorimetrică dă cele mai bune rezultate uneori există specii complexe cu spectre foarte asemănătoare și atunci se trag concluzii greșite. Se știe că existența diverselor specii complexe duce la o variație corespunzătoare a spectrului. În cazul Pu VI predomină specii anionice astfel în afară de cea neutră PuO_2SO_4 se cunosc următoarele forme: $PuO_2(SO_4)_2^{2-}$ ..... $PuO_2(SO_4)_4^{6-}$.

Ionul carbonat cu Pu III dă naștere la o serie de complecși însă pînă în prezent nu sînt date certe asupra lor. În ce privește complecșii formați cu ionul carbonat s-a stabilit existența $Pu(CO_3)^{2+}$ prin mărirea solubilității hidroxidului de Pu IV în soluții concentrate de carbonat. După Moskvin și Zaitsev speciile anionice predomină ca cele ce urmează: $Pu(CO_3)_4^{4-}$, $Pu(CO_3)_5^{6-}$, $Pu(CO_3)_6^{8-}$, $Pu(CO_3)_8^{12-}$. Desigur prima specie se află în cantitate mare. În ultimul caz numărul de coordinație ar fi 8 fapt nedeterminat încă la alte specii complexe ale Pu IV unde nu s-a depășit cifra de coordinație 6.

Plutoniul hexavalent formează de asemenea complecși cu carbonatul. Astfel s-ar obține o specie verde de formulă similară cu cea întîlnită la uraniu $[PuO_2(CO_3)_3]^{4-}$. Existența altor specii complexe care mai conțin și alți cationi pare a fi posibilă dar deocamdată prezintă o importanță mai redusă.

Specii complexe formate cu ionul fosfat

În procesul formării speciilor complexe, în cazul uraniului, s-a amintit că anionul fosfat este probabil cel mai puternic agent de complexare dintre acizii minerali. Pentru Pu IV la concentrații mai reduse în H_3PO_4 predomină specia $Pu(HPO_4)^{2+}$ dar la cca 0,1 M H_3PO_4 s-a stabilit existența complexului neutru $Pu(HPO_4)_2$. La concentrații mai ridicate ar exista specii anionice. Astfel la 1—2 M H_3PO_4 s-ar forma $Pu(HPO_4)_4^{4-}$ iar odată cu mărirea concentrației acidului ar apărea specii superioare anionice.

În cazul Pu VI apare o situație similară cu U VI căci și aici s-a pus în evidență existența unor specii încărcate pozitiv ca $PuO_2(H_2PO_4)^+$ iar la concentrații mari 0,2—6 M H_3PO_4 specia neutră $PuO_2(H_2PO_4)_2$.

Complecși formați cu acizii carboxilici

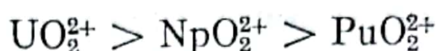
Acizii carboxilici s-au folosit la separarea actinidelor trivalente între ele, similar cu procedeul aplicat PR. În cele ce urmează se va insista asupra complecșilor care rezultă cu acești liganzi pentru diversele stadii de oxidare ale plutoniului.

În ce privește complecșii care iau naștere cu ionul acetat trebuie subliniat că se cunosc monoacetați ai actinidelor trivalente. Stabilitatea acestora respectă ordinea de mai jos:



$$\text{Pu III} > \text{Am III} > \text{Cm III}$$

iar pentru actinidele hexavalente situația este următoarea:



$$UO_2^{2+} > NpO_2^{2+} > PuO_2^{2+}$$

Studiile privind speciile existente trebuie tratate cu atenție ținînd seama de instabilitatea la oxidare a Pu III. Dintre speciile cunoscute se menționează: $Pu(CH_3COO)^{2+}$ și $Pu(CH_3COO)_2^+$ cu β_1 și β_2 respectiv 105 și 2200. Plutoniul tetravalent formează o serie de acetați sensibili la *p*H, adăugarea treptată a acetatului de sodiu (NaAc) duce la următoarele specii complexe însoțite de o variație a culorii: $Pu(Ac)^{3+}$, $Pu(Ac)_2^{2+}$, $Pu(Ac)_3^+$ și $Pu(Ac)_5^-$. Pentru Pu VI s-a stabilit prezența următoarelor specii: $PuO_2(Ac)^+$, $PuO_2(Ac)_2$, $PuO_2(Ac)_3^-$ specia neutră fiind foarte stabilă.

Un complexant folosit la separarea transplutonienelor trivalente este lactatul (Lact) care formează specii complexe a căror stabilitate crește cu *Z*. În cazul P III lipsesc date concludente asupra unor astfel de specii probabil datorită instabilității la oxidare a stării trivalente. Plutoniul tetravalent dă naștere unui compus neutru $Pu(Lact)_4$ iar Pu VI formează două specii în care ligandul acționează ca un chelat explicînd astfel stabilitatea acestora. Se știe că acidul lactic este un acid α hidroxicarboxilic și că această clasă formează chelați care contribuie la coordinație atît cu oxigenul α-hidroxi cît și cu cel carboxilic. Este vorba de un ligand bidentat.

Eluentul cel mai folosit la separarea actinidelor care duce la rezultate optime este α-hidroxiizobutiratul. Acesta la rîndul său formează specii complexe stabile chelatice conform celor discutate mai sus. Acizii policarboxilici ca oxalic, tartric, citric etc. dau de asemenea o serie de specii complexe.

Acidul oxalic (OX) formează specii complexe cu Pu III însă trebuie luate măsuri speciale pentru evitarea oxidării, prin introducerea unor reducători puternici. Rolul *p*H-ului este important la formarea acestor specii. La valori $pH < 1{,}7$ nu sînt puse în evidență specii complexe dar începînd de aici pînă la $pH = 2$ ar exista $Pu(HOX)_4^-$ (monodentat). La valori ale $pH = 2{,}8$ specia predominantă este $Pu(OX)_2^-$. La $pH > 3{,}5$ apare $Pu(OX)_4^{5-}$ iar la $pH = 8$ s-au pus în evidență și alte specii complexe.

Funcție de concentrația acidului oxalic Pu IV formează următoarele specii complexe: $Pu(OX)^{2+}$, $Pu(OX)_2$, $Pu(OX)_3^{2-}$. În prezența oxalatului de amoniu rezultă $Pu(OX)_4^{4-}$.

Pu VI la rîndul său formează oxalați complecși din mediu de HNO_3 care iau diverse forme funcție de concentrația reactivilor: PuO_2OX și $PuO_2(OX)_2^{2-}$.

Acidul citric este folosit ca eluent la separarea actinidelor trivalente deci formează complecși care depind mult de *p*H-ul mediului. Plutoniul trivalent este complexat la $pH = 2,5$ cînd s-a stabilit existența speciilor: Pu(Cit), $Pu(H_2Cit)_2^+$, $Pu(H_2Cit)_3$, considerînd formula acidului citric H_3Cit. Plutoniul tetravalent formează specii complexe foarte stabile cu acidul citric, dintre care cea mai importantă ar fi $Pu(Cit)_2^{2-}$. La diluții mari ale ligandului este prezentă $Pu(Cit)^+$.

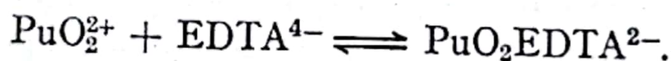
Acidul tartric formează specii complexe atît cu Pu III cît și cu Pu IV. În primul caz la $pH > 2$ rezultă componente cu sarcini atît pozitive cît și negative.

Un agent de complexare frecvent întîlnit este EDTA care duce la specii stabile cu Pu III. Se știe că EDTA are 4 grupări carboxilice deci formează compuși chelatici stabili. Marea stabilitate a complecșilor formați este explicată de faptul că un hidroxid nu se poate precipita nici chiar la $pH = 11$. Prin titrare complexometrică s-a stabilit existența Pu(EDTA) foarte stabilă ca urmare a faptului că EDTA este un ligand hexadentat. Studiile efectuate prin schimb ionic ca și cele spectrofotocolorimetrice au dus la valori ale lui K de ordinul a 10^{18} la un *p*H de 1,5—3,3. Alte specii întîlnite sînt: PuH(EDTA) și $Pu_2(EDTA)^{2+}$.

Plutoniul tetravalent duce la specii complexe foarte stabile ca: Pu(EDTA), $Pu_2(EDTA)^{4+}$. Primul se formează din mediu azotic dar se cunoaște și existența dimerilor iar la *p*H peste 5 începe hidroliza. Ca și în cazul Pu III spectrul de absorbție al complexului diferă mult față de cel al ionului necomplexat fapt explicabil prin creșterea tranzițiilor $5f^n$ normal interzise datorită influenței cîmpului electric mare al EDTA. Atît complecșii Pu III cît și IV cu EDTA sînt foarte stabili fapt reflectat în valorile mari ale entropiei și entalpiei de reacție.

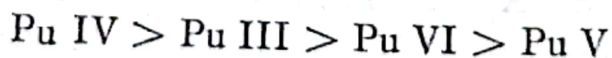
EDTA fiind un agent puternic de complexare formează specii chiar cu Pu V ca $PuO_2(EDTA)^{3-}$ la $pH = 4$.

Plutoniul hexavalent duce la următorul chelat:



$$PuO_2^{2+} + EDTA^{4-} \rightleftharpoons PuO_2EDTA^{2-}.$$

de asemenea foarte stabil căci ca și în cazul precedent prin formarea sa se eliberează cele 6 molecule de apă de coordinație rezultînd astfel un inel puternic. Tendința de formare a complecșilor cu EDTA ar fi redată de seria de mai jos:



$$Pu\ IV > Pu\ III > Pu\ VI > Pu\ V$$

EDTA duce la specii complexe deosebit de stabile pentru cele patru stări de oxidare ale plutoniului. Această comportare se datorește proprietății sale de a forma inele chelatice puternice în care intervin mai multe

grupe de legătură în sfera de coordinaţie a ionului înlocuind complet apa legată coordinativ. Energia liberă ca şi entropia de formare au valori mari.

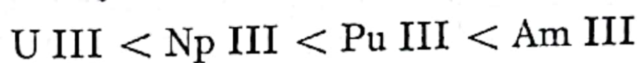
Alţi complecşi chelatici

β-dicetonele joacă un rol important în această clasă. Actinidele trivalente dau o serie de complecşi chelatici cu AA (acetilacetona) sau cu derivaţii ei trifluoracetilacetona, tenoiltrifluoracetona TTA.

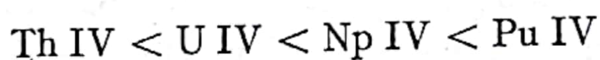
Complecşii chelatici ai Pu IV cu TTA sînt foarte stabili comportare folosită la purificarea plutoniului prin extracţie cu solvenţi.

7.9.4. HIDROLIZA

O comportare importantă şi interesantă întîlnită la actinide este fenomenul hidrolizei. Tendinţa la hidroliză pentru seriile tri şi tetravalente este dată mai jos:

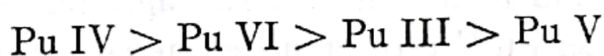


$$\text{U III} < \text{Np III} < \text{Pu III} < \text{Am III}$$



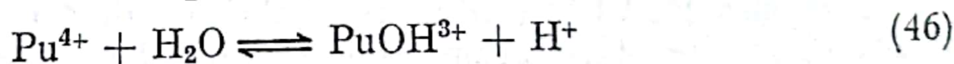
$$\text{Th IV} < \text{U IV} < \text{Np IV} < \text{Pu IV}$$

Pentru stările de oxidare ale plutoniului tendinţa la hidroliză este următoarea:



$$\text{Pu IV} > \text{Pu VI} > \text{Pu III} > \text{Pu V}$$

Aşadar trebuie subliniat că Pu IV suferă o hidroliză avansată comportare de asemenea legată de sarcina şi dimensiunea sa adică o similaritate cu procesul complexării. De fapt hidroliza este tot un proces de formare a unei specii complexe în care ligandul este ionul OH^-. Prima treaptă de hidroliză pentru Pu IV este dată de:



$$Pu^{4+} + H_2O \rightleftharpoons PuOH^{3+} + H^+ \quad (46)$$

Procesul s-a studiat în diverse medii iar prima constantă de hidroliză în $HClO_4$ la $I = 0{,}5—2$ M este de 0,018 şi 0,031. Hidroliza decurge aşadar treptat odată cu mărirea *p*H-ului iar în final precipită $Pu(OH)_4$ la *p*H >3. În timpul hidrolizei se formează specii polimerice coloidale însă dacă se află prezent un ion complexant acesta poate afecta mult mersul polimerizării. După prima treaptă de hidroliză apare deci un polimer coloidal verde uşor de pus în evidenţă prin spectrul său de absorbţie. Gradul de polimerizare depinde de concentraţia Pu IV, de aciditatea mediului, prezenţa altor ioni etc. Acidităţi scăzute şi concentraţii ridicate de Pu IV măresc probabilitatea la polimerizare. Prezenţa ionului citrat micşorează mult acest proces pus în evidenţă prin ultracentrifugare. În cazul concentraţiilor mici de Pu IV sînt necesare

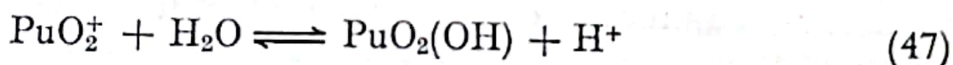
valori pH ridicate pentru formarea polimerului coloidal. În mediu de HNO_3 polimerizarea este dependentă de concentraţiile acidului şi a Pu IV. Gradul de polimerizare creşte la acidităţi mici şi concentraţii mari în Pu IV. Odată formate speciile polimerice sînt greu de distrus adică de depolimerizat. Acest proces are loc doar la temperaturi ridicate din mediu acid şi într-un timp mai îndelungat. Cu cît polimerul de plutoniu este mai îmbătrînit în timp cu atît este mai greu de distrus chiar în soluţii acide destul de concentrate. Mărirea temperaturii de atac duce la o micşorare a timpului de depolimerizare. Agenţii de complexare sau chiar oxidanţii puternici măresc viteza depolimerizării. Ionul F^- reduce mult timpul de depolimerizare.

Un polimer odată format poate fi precipitat. În starea sa coloidală este posibilă efectuarea măsurătorilor spectrofotocolorimetrice.

Polimerul precipitat poate fi solubilizat fără depolimerizare în mediu de HNO_3. Prin ultracentrifugare s-au stabilit greutăţi moleculare a unor polimeri ai Pu IV de peste 10^{10}.

Studiul hidrolizei cît şi al polimerizării Pu IV prezintă importanţă deosebită deoarece în procesul extracţiei cu solvenţi comportarea polimerului diferă total de a ionului. Pentru extracţia cu solvenţi este necesar să se asigure absenţa totală a acestor polimeri. Pe de altă parte speciile coloidale tind să fie adsorbite de pereţii vaselor, fire de praf etc. Evitarea polimerizării trebuie făcută cu grijă mai ales la dizolvarea diverşilor compuşi ai plutoniului. Astfel se vor respecta anumite reguli şi anume se va adăuga proba solidă în mediu acid sub agitare.

Procesul hidrolizei Pu V este greu de studiat deoarece peste acesta se suprapune disproporţionarea, totuşi s-a stabilit că are loc la valori pH ridicate după reacţia:



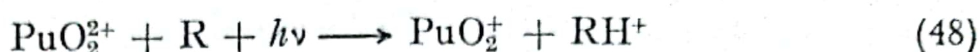
$$PuO_2^+ + H_2O \rightleftharpoons PuO_2(OH) + H^+ \tag{47}$$

Hidroliza Pu VI în mediu apos indică o primă treaptă la $pH=3,4$. Odată cu mărirea pH-ului procesul hidrolizei devine accentuat fapt uşor de observat în spectrul său de absorbţie. Se presupune că la $pH > 5$ ar avea loc o dimerizare. Mărind pH-ul la 13 precipită hidroxizi de diverse forme.

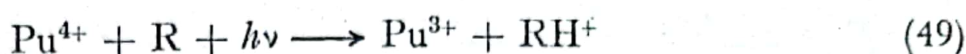
7.9.5. FOTOCHIMIA PLUTONIULUI

Din studiul spectrofotocolorimetric al Pu IV şi Pu VI s-a observat că spectrele lor prezintă o absorbţie accentuată în domeniul 200—350 nm. Ţinînd cont desigur şi de absorbţia anionului prezent, se constată totuşi că acest domeniu poate fi folosit în reacţii fotochimice. Lucrările experimentale au demonstrat că din acţiunea radiaţiilor pot să aibă loc urmă-

toarele reacții în care Pu VI și Pu IV sînt reduși la Pu V și respectiv Pu III



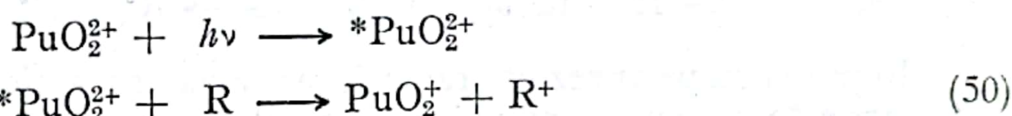
$$PuO_2^{2+} + R + h\nu \longrightarrow PuO_2^{+} + RH^{+} \quad (48)$$

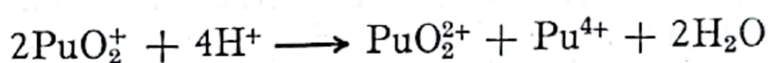


$$Pu^{4+} + R + h\nu \longrightarrow Pu^{3+} + RH^{+} \quad (49)$$

Prima reacție este asemănătoare cu cea întîlnită la U VI unde acesta este redus la U V însă în timp ce randamentul cuantic este unu la Pu VI $\longrightarrow$ Pu V este de 0,01 deoarece starea excitată de triplet a UO_2^{2+} are o viață mai lungă.

Reducerea Pu VI la Pu IV în mediu acid ar avea loc într-un proces similar întîlnit la UO_2^{2+}:





$$\begin{aligned} PuO_2^{2+} + h\nu &\longrightarrow {}^*PuO_2^{2+} \\ {}^*PuO_2^{2+} + R &\longrightarrow PuO_2^{+} + R^{+} \quad (50) \\ 2PuO_2^{+} + 4H^{+} &\longrightarrow PuO_2^{2+} + Pu^{4+} + 2H_2O \end{aligned}$$

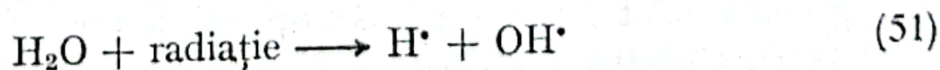
Din aceste relații se va putea deduce că reacția fotochimică de reducere decurge pînă la Pu III proces cu implicații practice importante. Astfel Pu IV poate fi redus fotochimic în prezența hidrazinei și a UO_2^{2+} la Pu III. În același timp au loc și reacțiile fotochimice de reducere a U VI iar U IV rezultat reduce și el Pu IV la Pu III astfel ca în reacția (31).

Un alt proces interesant întîlnit în acest caz este fotodegradarea polimerului Pu IV cînd $(Pu\ IV)_n \longrightarrow n Pu\ IV$

7.9.6. EFECTELE RADIAȚIILOR NUCLEARE ÎN CHIMIA PLUTONIULUI

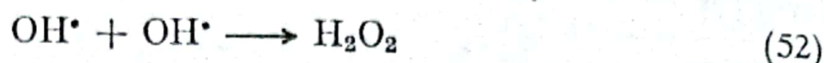
S-a amintit deja că în procesul de separare a U, Np, Pu și PF, extractanții organici folosiți suferă degradări ca urmare a cîmpului intens de radiații nucleare rezultate în urma emisiei α a transuranelor prezente și a PF puternic emițătoare γ. Cu cît gradul de ardere al combustibilului nuclear epuizat este mai avansat cu atît doza de radiații va fi mai mare și desigur și procesul de degradare va urma aceeași tendință. Pe de altă parte din emisia radiațiilor α, β, γ va avea loc o radioliză a mediului apos unde cele mai importante procese chimice vor duce la modificări în dizolvant adică în apă care se află în cantitate mult mai mare decît componentele dizolvate. După apariția produselor de radioliză vor avea loc reacții chimice între acestea și elementele prezente, în special actinidele care posedă stări multiple de valență.

Radiația nucleară va produce în faza apoasă într-o primă etapă radicali liberi procesul avînd loc astfel:



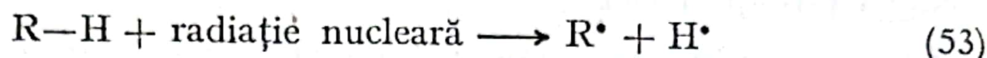
$$H_2O + \text{radiație} \longrightarrow H^{\bullet} + OH^{\bullet} \quad (51)$$

iar radicalii $OH^{\bullet}$ pot să reacţioneze între ei ducînd la H_2O_2:



$$OH^{\bullet} + OH^{\bullet} \longrightarrow H_2O_2 \qquad (52)$$

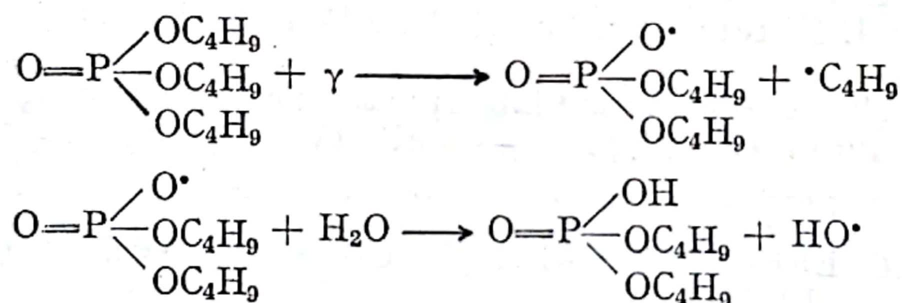
Este uşor de presupus că H_2O_2 rezultat va reacţiona cu speciile plutoniului şi neptuniului în diverse moduri, funcţie de starea de valenţă prin procese de oxi-reducere. Astfel Pu^{4+} va fi redus conform reacţiei (32), în timp ce Pu III va fi oxidat la Pu IV după reacţia (35). Din astfel de procese pot să apară interferenţe la separarea elementelor amintite ca urmare a alterării stărilor de valenţă. Compuşii organici pot suferi la rîndul lor procese diferite sub influenţa radiaţiilor nucleare ca:



$$R{-}H + \text{radiaţie nucleară} \longrightarrow R^{\bullet} + H^{\bullet} \qquad (53)$$

În prima etapă ar rezulta radicali care apoi ar reacţiona în mod diferit funcţie de prezenţa produselor de radioliză din mediu. Ar putea avea loc reacţii în lanţ ca urmare a interacţiei radicalilor între ei sau prezenţa apei şi a altor ioni pot duce la cetone, esteri.

Revenind la TBP folosit pe scară largă în reprocesarea combustibililor nucleari s-a constatat că şi acesta suferă degradări în cîmp puternic de radiaţii. Radiaţia γ produce degradarea TBP astfel:



$$O{=}P(OC_4H_9)_3 + \gamma \longrightarrow O{=}P(O^{\bullet})(OC_4H_9)_2 + {}^{\bullet}C_4H_9$$

$$O{=}P(O^{\bullet})(OC_4H_9)_2 + H_2O \longrightarrow O{=}P(OH)(OC_4H_9)_2 + HO^{\bullet}$$

Astfel TBP trece în dibutilfosfat iar procesul continuă la monobutilfosfat şi în final duce la H_3PO_4. Actualmente radioliza TBP este răspunzătoare de pînă la 99% din degradarea extractantului şi diluentului. Dar procesul de radioliză în apă duce la radicali de tipul $OH^{\bullet}$ care la rîndul lor pot reacţiona cu TBP ducînd la dibutil fosfat. Lucrările experimentale au stabilit că HNO_3 prezent poate acţiona asupra radicalului $OH^{\bullet}$ astfel că mărind concentraţia acidului degradarea TBP scade.

Funcţie de gradul de ardere al combustibilului nuclear, cantitatea de PF şi transurane variază. La un grad de ardere avansat, PF ca şi actinidele menţionate se află în cantităţi mai mari. Consecinţa imediată este că şi cîmpul de radiaţie va fi mai mare ca şi radioliza TBP-ului, dacă de acesta este vorba a se folosi în reprocesare.

Produsele de radioliză ale TBP-ului mono- şi dibutilfosfat, vor acţiona într-un mod cu totul diferit atît cu PF cît şi cu actinidele. Astfel cu U, Pu, Zr, Ru etc. s-ar forma complecşi şi precipitate care vor afecta extracţia, spălarea şi stripare.

Alte complicaţii mai pot să apară ca urmare a reacţiilor posibile între produşii de radioliză ai TBP-ului cu diluantul. Degradarea diluantului duce la compuşi oxigenaţi şi azotici care reacţionează cu solventul sau cu produsele de degradare ale acestuia. Astfel de componente *„do bads"* micşorează eficacitatea extracţiei şi reţin unele PF, ca Zr în faza organică. Aceste componente sînt esteri fosfatici monomeri şi oligomeri cu catenă lungă. Odată reţinute, elementele pot apoi cu greu fi îndepărtate din extractant chiar după purificări repetate. Purificarea extractantului se face pentru a elimina Ru, Zr, Nb iar produsele de radioliză a TBP-ului se îndepărtează la spălare cu alcalii ca Na_2CO_3 sau mai bine NaOH sau carbonat de hidrazină.

Procesele de degradare ale extractanţilor organici folosiţi trebuie cunoscute iar produşii rezultaţi eliminaţi prin diverse tratamente chimice în vederea menţinerii eficacităţii lor.

7.9.7. REACŢII DE PRECIPITARE

Procesele chimice de precipitare sau coprecipitare sînt dependente de starea de oxidare a plutoniului. Precipitarea plutoniului nu este atît de simplă ca a celorlalte actinide caracterizate prin starea stabilă trivalentă, datorită faptului că se află în stări multiple de valenţă cu probabilitatea coexistenţei acestora în soluţie apoasă. Pentru starea de valenţă III, plutoniul este coprecipitat efectiv de LaF_3 şi $BiPO_4$, procese care de fapt au mai fost discutate în paragraful 7.5.9. LaF_3 coprecipită actinidele la scară trasoare în starea de valenţă III şi IV din mediu de acid mineral. Reducerea se face în general cu SO_2 cînd U VI nu este afectat astfel că Pu III este antrenat. Dacă există şi alte actinide atunci sînt antrenate următoarele: Np IV, Pu III, Am III, Lw III şi Th IV. Eventualele lantanide prezente sînt şi ele antrenate. Precipitatul de fluoruri se trece în soluţie cu H_2SO_4 la fumegare cînd se obţin sulfaţi solubili. Aplicarea proceselor redox cu precipitări succesive duce la separarea Np, Pu, Am. Trebuie însă subliniat că metalele alcalino-pămîntoase şi Zr sînt şi ele coprecipitate dacă depăşesc cantităţi de ordinul mg. Rolul $BiPO_4$ a fost discutat în paragraful 7.5.9.

Fosfatul de Zr coprecipită transuranele tetravalente precum şi Ce IV dar cele trivalente nu sînt afectate.

Reacţiile de precipitare propriu zise, larg răspîndite, pornesc de la folosirea bazelor tari. Acestea separă transuranele de elementele amfotere (Al, Zn) ca şi de cele din grupa I iar amoniacul de cele ce formează compuşi aminici (Cu, Cd, Zn).

Actinidele hexavalente dau uranaţi, neptunaţi, plutonaţi atît cu baze tari cît şi cu amoniacul. Pu III precipită un hidroxid din soluţie alcalină dar produsul obţinut este rapid oxidat la Pu IV care se află de

asemenea sub forma de hidroxid. Acesta din urmă se poate precipita din o soluţie de ioni Pu^{4+}.

Dintr-o soluţie azotică conţinînd PuO_2^+, cu ajutorul NaOH se poate precipita un hidroxid de plutoniu.

Reacţia dintre Pu VI şi un hidroxid duce la plutonat insolubil.

S-a mai amintit că Pu IV ca hidroxid se obţine în procesul hidrolizei soluţiilor slab acide rezultînd un polimer. Depolimerizarea acestuia este dificilă şi este dependentă de aciditate şi temperatură.

Plutoniul trivalent se poate precipita din soluţie acidă cu KIO_3 sau HIO_3 sub forma de iodat. Plutoniul tetravalent din mediu HNO_3 precipită cu KIO_3 un compus de culoare roz. Plutoniul tetravalent este precipitat din soluţii acide de H_2O_2 ca peroxid. La cantităţi mici de H_2O_2 precipită un compus brun, în exces de reactiv rezultă complexul roşu şi mărind şi mai mult cantitatea de H_2O_2 apare un precipitat verde. Această reacţie are aplicaţii industriale.

Peroxidul se prezintă sub două forme cristaline: cubic centrat şi hexagonal. Prezenţa anionilor ca SO_4^{2-} uşurează depunerea precipitatului de formă cubică care rezultă la acidităţi mici. Dacă precipitarea are loc din soluţii 3M HNO_3 adăugînd H_2O_2 treptat şi cu agitare atunci procesul decurge optim. Solubilitatea peroxidului creşte cu aciditatea.

Plutoniul trivalent este precipitat din soluţia unui acid mineral cu acid oxalic sub forma unui oxalat ca: $Pu_2(C_2O_4)_3 10H_2O$ de culoare verde. Menţinerea stabilităţii Pu III se face cu acid ascorbic sau hidroxilamina ambii reducători. Solubilitatea produsului este dependentă de concentraţia acidului mineral cît şi a acidului oxalic. Plutoniul tetravalent precipită din mediu acid un oxalat galben verzui de formulă $Pu(C_2O_4)_2 6H_2O$. Solubilitatea lui creşte cu concentraţia HNO_3 şi scade cu concentraţia acidului oxalic.

Plutoniul pentavalent precipită un oxalat din soluţie azotică ($NH_4PuO_2C_2O_4 6H_2O$) prin adăugare de oxalat de amoniu şi alcool).

Plutoniul hexavalent depune un oxalat roz din soluţie 2M HNO_3.

Pu V şi VI precipită carbonaţi complecşi. În primul caz cu K_2CO_3 se depune $KPuO_2CO_3$ iar în al doilea caz cu $(NH_4)_2CO_3$ rezultă un complex verde $(NH_4)_4PuO_2(CO_3)_3$. În prezenţa $BaCl_2$ se obţine o sare dublă: $Ba_3(PuO_2)_2(CO_3)_5 10H_2O$.

Plutoniul hexavalent cu ionul acetat duce la $NaPuO_2(Ac)_3$ care se depune, dar solubilitatea lui creşte cu temperatura.

După datele de literatură se cunosc diverşi fosfaţi ai plutoniului. Plutoniul trivalent dă naştere unui fosfat de forma: $PuPO_4$ $0,5H_2O$. Plutoniul tetravalent precipită ca $Pu(HPO_4)_2$ din o soluţie slab acidă în care se adaugă H_3PO_4, produsul fiind hidratat. Plutoniul pentavalent duce la un fosfat alb care se depune din o soluţie azotică introducînd $(NH_4)_2HPO_3$. Plutoniul hexavalent precipită cu H_3PO_4 un compus verde stabilit a fi $PuO_2(HPO_4)4H_2O$.

Plutoniul ca Pu III și Pu IV formează cloruri complexe din mediu HCl adăugînd CsCl ca de ex: $Cs_3PuCl_6 2H_2O$ și Cs_2PuCl_6.

În condiții speciale Pu III cu 8-hidroxichinolina precipită un hidroxichinolat. Cu același reactiv, dar din mediu acetic, se precipită cu Pu IV un compus similar iar Pu V duce la compuși diverși.

Plutoniul tetravalent precipită cu cupferonul un cupferonat galben iar acetilacetona duce la un acetilacetonat brun.

Plutoniul ca Pu III și Pu IV formează salicilați care se depun prin adăugare de acid salicilic.

7.10. COMPUȘII PLUTONIULUI ÎN STARE SOLIDĂ

Plutoniul metal

Plutoniul metal are o culoare gri-argintie asemănătoare cu cea a restului actinidelor iar structura sa cristalină este diferită. Plutoniul este singurul element din seria actinidelor care posedă șase forme alotropice. Dacă se ține seama că aceste forme apar într-un interval nu prea mare de temperatură, de pînă la 639°C—punctul de topire al metalului, atunci este ușor de presupus că transformările de fază aduc modificare în proprietățile sale. Forma α este caracterizată prin o structură monoclinică pînă la 117°C iar în intervalul 117—185°C apare forma monoclinică corp centrat denumită β. Între 185 și 310°C este prezentă o structură ortorombică, forma γ. În continuare se menționează forma δ — cub cu fețe centrate — cu domeniul de existență 310 — 485°C și apoi δ'—tetragonală — între 458 și 480°C. În sfîrșit forma ε — cub cu fețe centrate — apare la peste 480°C. Între formele δ, δ' și restul formelor alotropice apare o diferență de rază ionică. Valoarea mai mare în cazul δ, δ' presupune un grad mai înalt de ocupare al orbitalilor $5f$ iar trecerea de la δ' la ε ar duce la o tranziție al unui electron $5f$ la nivelul $6d$.

Temperatura de fierbere a plutoniului este de 3330°C. Plutoniul α posedă rezistivitatea cea mai mare cunoscută la metale (25°C) iar pentru toate formele, cu excepția δ, dependența de temperatură prezintă un coeficient negativ, în timp ce metalele au acest parametru pozitiv. Toate aceste proprietăți apar ca urmare a tranzițiilor unor electroni de valență spre pătura $5f$.

Metalul se oxidează la suprafață iar filmul format îl protejează în condiții normale de temperatură. Metalul sub formă de pulberi este piroforic.

Plutoniul formează o serie de aliaje cu metalele dintre care unele prezintă un interes pentru tehnologia nucleară.

Acizii minerali îl atacă lent cu excepția HCl care reacționează cu metalul dizolvîndu-l.

În cele ce urmează se face o succintă prezentare a compușilor plutoniului în stare solidă.

Hidruri

Cele două hidruri ale plutoniului cunoscute sînt PuH_2 şi PuH_3. În mod obişnuit stoechiometria nu se respectă astfel că în decursul preparării se obţine un compus intermediar cu un conţinut în H cuprins între 2 şi 3. Reacţia de obţinere a hidrurii porneşte de la cele două elemente însă trebuie subliniat că ea depinde de presiunea H_2, puritatea lui, de suprafaţa metalului etc. Temperatura de reacţie este în general de peste 100°C iar procesul este caracterizat printr-o perioadă de inducţie.

Produsul are o culoare neagră şi reacţionează cu acizii (cu excepţia HNO_3) rezultînd Pu^{3+}. Hidrura se oxidează la aer şi reacţionează cu azotul la temperatura de peste 250°C ducînd la nitrură. Hidrura se descompune în vid la temperatură ridicată rezultînd plutoniu pulbere, metodă aplicată pentru obţinerea metalului în această formă.

Oxizii şi hidroxizii plutoniului

Monoxidul de plutoniu

Oxidul superficial de pe suprafaţa plutoniului metalic s-a dedus a fi un monoxid de formulă PuO. Totuşi date certe asupra lui nu s-au obţinut încă deoarece nu a putut fi preparat în cantităţi care să permită un studiu mai aprofundat.

Dioxidul de plutoniu

Dioxidul de plutoniu este folosit în reactoarele nucleare sub formă de combustibil nuclear şi este compusul chimic final cel mai important asupra căruia se va insista. Modul de preparare în tehnologia plutoniului combustibil nuclear a mai fost menţionat. Pe de altă parte acesta se obţine din diverşi compuşi chimici supuşi calcinării în atmosferă inertă. Astfel prin calcinarea oxalaţilor Pu III şi Pu IV în prezenţa aerului se obţine PuO_2. Acelaşi lucru este valabil pentru sulfat însă în ambele cazuri este necesară o temperatură de peste 1300°C pentru a se obţine PuO_2 stoechiometric. Sub această temperatură se obţine dioxidul nestoechiometric. Oxigenul nu este captat în structura lui peste valoarea stoechiometrică.

Studiile cristalografice cu raze X au stabilit că PuO_2 sub influenţa radiaţiilor α suferă modificări ale reţelei sale şi anume constanta de reţea creşte cu timpul. Temperatura de topire a dioxidului este de 2400°C. Dioxidul de plutoniu este foarte greu atacat de reactivii chimici mai ales dacă a fost obţinut la temperaturi mari. Atacul de către $HNO_3 +$ HF este lent. În general se folosesc metode care pornesc de la atacul unei topituri obţinute cu $KHSO_4$, $Na_2O_2 +$ NaOH etc. Acidul fluorhidric anhidru îl atacă greu, dacă a fost produs la temperaturi mari.

Proprietăţile fizice ale produsului depind foarte mult de temperatura la care a fost preparat. Tratamentul termic al amestecului PuO_2 cu carbon sub formă de peleţi, la 1600°C în atmosferă de heliu duce la obţinerea Pu_2O_3 hexagonal sau β-Pu_2O_3. Reducerea se mai poate face şi cu plutoniu metalic. Acelaşi proces de reducere cu carbon în condiţii similare dar în vid duce la α-Pu_2O_3. Forma cubică are formula $PuO_{1,5}$. Totodată s-a mai stabilit că la 300°C în prezenţa oxigenului $PuO_{1,5}$ trece în forma $PuO_{1,6}$ dar că funcţie de temperatură există o serie de echilibre între diversele specii menţionate.

Oxizii superiori

Stabilirea existenţei unor oxizi superiori ai plutoniului este destul de dificilă, dar se pare că s-a putut prepara un PuO_3 hidratat care este izostructural cu UO_3. Plutoniul în diverse stări de valenţă formează oxizi micşti în care intervin şi alte elemente: $PuAlO_3$, $PuCrO_3$, $PuNbO_4$, $BaPuO_3$, $PuSiO_4$, Li_3PuO_4, Ba_3PuO_6, $BaPuO_4$ etc.

Peroxidul de plutoniu

Peroxidul de plutoniu a mai fost întîlnit în acest capitol. Astfel s-a menţionat că rezultă prin precipitare cu H_2O_2 din mediu acid la temperatura de 10°C. În prima etapă are loc reducerea plutoniului la Pu IV proces care decurge lent. Pentru acest motiv este preferabilă folosirea $NaNO_2$. Adăugînd treptat H_2O_2 se obţine o formă brună care treptat trece în altă specie complexă roşie iar în final precipită peroxidul verde care se filtrează, se spală cu atenţie cu alcool şi se usucă. Plutoniul trivalent este oxidat uşor de H_2O_2. Prezenţa unor concentraţii ridicate de ioni de fier duce la descompunerea uneori explozivă a peroxidului. Alţi ioni metalici pot produce reacţii similare care catalizează descompunerea. Studiile cu raze X au stabilit existenţa unor forme cristaline ale Pu IV. Peroxidul include în structura sa aproape întotdeauna ioni străini (anioni).

În HNO_3 peroxidul este numai parţial dizolvat la diluţii mari ale acidului dar în acid concentrat procesul are loc complet.

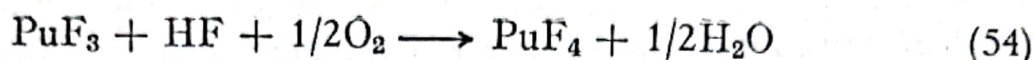
Halogenuri

Fluoruri

Rolul fluorurilor în elaborarea plutoniului metalic a mai fost discutat. Dintre fluoruri Pu F_3 se obţine din diverşi compuşi ai Pu IV în special azotaţi, hidroxid, oxalaţi prin acţiunea HF la temperatura de 600°C. Prezenţa unei cantităţi mici de H_2 asigură starea inferioară de oxidare. Procesul preparării poate porni de la tratarea Pu O_2 cu HF + H_2. Trifluorura se poate obţine şi pe cale umedă introducînd

HF în soluţia azotică a Pu III în prezenţa reducătorului hidroxilamină. Precipitatul uscat este hidratat dar pentru a trece la PuF_3 anhidru este necesară încălzirea la 600°C în atmosferă inertă de heliu. Prin uscare pierde apă şi apoi este solubil în HNO_3. Trifluorura de plutoniu PuF_3 este de culoare violet deschis, insolubilă în acizi minerali dar solubilă în prezenţa Al^{3+} sau BO_3^{3-}. Dintre fluorurile complexe ale Pu III se cunosc fluoruri duble şi oxifluoruri ca: $NaPuF_4$, PuOF.

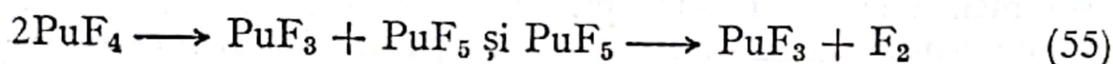
Tetrafluorura de plutoniu PuF_4 se obţine din fluorurarea compuşilor Pu IV la 550°C în prezenţa oxigenului. O reacţie cunoscută este cea care porneşte de la PuO_2 iar cea cu oxalat prezintă avantajul fluorurării directe. Pu F_3 cu HF + O_2 duce la reacţia de mai jos:



$$PuF_3 + HF + 1/2O_2 \longrightarrow PuF_4 + 1/2H_2O \quad (54)$$

proces care are loc la temperatura menţionată.

Pu F_4 2,5H_2O se obţine prin precipitarea Pu IV din mediu apos cu HF o reacţie întîlnită şi la uraniu. Prin încălzire în vid se obţine PuF_4H_2O. O încălzire mai avansată nu duce la produsul anhidru ca în cazul uraniului ci mai curînd la descompunerea PuF_4 în PuF_3. Prin încălzire la o temperatură mai ridicată în gaz inert care elimină apa antrenînd-o s-ar obţine produsul aproape anhidru (600°C). În aceleaşi condiţii de temperatură dar în vid disproporţionează astfel:



$$2PuF_4 \longrightarrow PuF_3 + PuF_5 \text{ şi } PuF_5 \longrightarrow PuF_3 + F_2 \quad (55)$$

Tetrafluorura de plutoniu este atacată de HNO_3. În prezenţa fluorurilor alcaline şi a HF + O_2 cu PuO_2 la 500°C rezultă fluoruri duble: $LiPuF_5$, Na_2PuF_6, $Rb_7Pu_6F_{31}$. etc În condiţii de temperatură ridicată PuO_2 cu NH_4HF_2 duce la NH_4PuF_5. Astfel de produse se pot obţine şi la precipitarea din soluţie conţinînd Pu IV prin adăugare de fluoruri alcaline. Pe această cale s-au preparat $NaPuF_5$ şi $NaPuF_6$ precum şi alţi compuşi similari pornind de la NH_4, K, Rb.

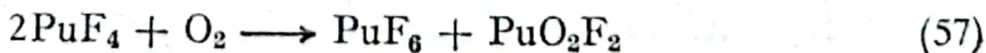
În cazul Pu V se cunosc o serie de fluoruri duble ca: $CsPuF_6$, $NH_4PuO_2F_2$ etc.

Hexafluorura de plutoniu PuF_6 s-a obţinut prin procedeul clasic de oxidare a PuF_4 cu F_2 după reacţia:



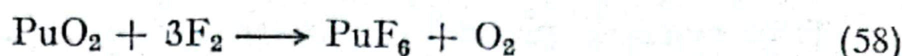
$$PuF_4 + F_2 \longrightarrow PuF_6 \quad (56)$$

Reacţia are loc într-un vas cilindric, conţinînd în interior o spirală de cupru care se încălzeşte prin inducţie (înaltă frecvenţă). Spirala se poate răci cu azot lichid cînd funcţionează ca condensator. PuF_4 se introduce pe un taler în centrul spiralei iar debitul de gaz este riguros controlat. Procesul are loc la 600 — 700°C. Produsul obţinut este gazos dar poate fi captat în condensatoare răcite puternic în timp ce F_2 nu este reţinut. Procesul oxidării mai poate avea loc cu oxigen ca la uraniu:



$$2PuF_4 + O_2 \longrightarrow PuF_6 + PuO_2F_2 \quad (57)$$

O altă metodă de preparare pornește de la fluorurarea PuO_2:



$$PuO_2 + 3F_2 \longrightarrow PuF_6 + O_2 \quad (58)$$

însă din reacție poate rezulta și PuF_4 care se fluorurează mai departe. Hexafluorura de plutoniu solidă are punctul de topire 51°C iar forma lichidă are o culoare brun deschis. Vaporii săi sînt de culoare brună. Temperatura de fierbere este de 62,16°C iar punctul triplu 51,59°C la 533 mm Hg. Sub forma solidă este albă cristalină și este foarte toxică. Hexafluorura este ușor paramagnetică avînd susceptibilitatea magnetică la 81K și 295K de $131 \cdot 10^{-6}$ și $170 \cdot 10^{-6}$. Se presupune că cei doi electroni neîmperecheați ocupă nivelul *f* și posedă spini antiparaleli.

Deoarece PuF_6 se descompune mult mai ușor decît UF_6 este un puternic agent de fluorurare astfel că UF_4 este fluorurat la UF_6.

Hexafluorura de plutoniu reacționează cu multe substanțe ca: H_2O, H_2, Xe, H_2SO_4, freonii etc. Hidroliza PuF_6 se face cu precauție deoarece reacția cu apa este violentă. Prin hidroliză rezultă PuO_2F_2 dar aceasta din urmă este hidratată. Compuși similari s-au preparat prin solubilizare și s-au pus în evidență trei faze cu comportare diferită.

Pe de altă parte se știe că plutoniul este un puternic emițător α și γ. Sub influența radiațiilor nucleare PuF_6 este descompus la PuF_4 și F_2. Hexafluorura de plutoniu este izostructurală cu NpF_6 dar este mai instabilă decît UF_6.

Similar cu comportarea fluorurilor anterioare și în cazul Pu VI se întîlnesc fluoruri duble. Astfel cu fluorurile alcaline s-au preparat compuși de forma: $MPuO_2F_3H_2O$ și $M_2PuO_2F_4$ unde M este un metal alcalin.

Clorurile plutoniului

Triclorura de plutoniu s-a preparat pornind de la acțiunea Cl_2 sau HCl asupra plutoniului metalic. Procesul decurge mai ușor dacă în loc de metal se folosește hidrura ca materie primă. Este desigur preferabil a se clorura PuO_2 însă sînt necesari agenți mai activi ca SCl_2, PCl_5 și $COCl_2$ la temperaturi variind între 300 — 700°C, funcție de procedeu. Pe cale umedă rezultă în mediu puternic clorhidric. $PuCl_3$ are o structură hexagonală și este izomorfă cu UCl_3. Fiecare atom de plutoniu este înconjurat de 9 atomi de Cl. Triclorura este foarte solubilă în apă și formează un hexahidrat: $H[PuCl_2(H_2O)_6]^+$.

Tetraclorura de plutoniu este foarte dificil de preparat dacă se pornește de la $PuCl_3$ trecînd Cl_2 la temperaturi de 400°C deoarece acest produs se descompune în cele două componente de la care s-a plecat. Așadar existența $PuCl_4$ s-a stabilit numai sub forma gazoasă.

Oxiclorura de plutoniu hexahidratată s-a preparat din soluția conținînd Pu VI și Cl^-. Emisia α a plutoniului o reduce la Pu IV. Compusul amintit formează clorocomplecși de tipul: $M_2^I PuO_2Cl_4$.

Bromurile plutoniului

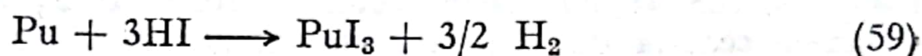
Tribromura de plutoniu $PuBr_3$ se prepară din elementele constituente sau PuO_2 cu HBr la temperaturi ridicate. O reacţie similară este posibilă cu oxalatul hexahidratat al Pu III la 500°C. Produsul se poate obţine sub forma anhidră. Acesta este higroscopic.

Tetrabromura de plutoniu există doar sub forma sărurilor complexe fără să fi fost obţinută sub formula de mai sus.

Oxibromura de formulă PuOBr se prepară prin acţiunea HBr asupra hidratului de Pu VI.

Compuşii cu iodul

Din această clasă se cunoaşte PuI_3 rezultată din reacţia între plutoniu metal şi HI la temperatură de peste 400°C:



$$Pu + 3HI \longrightarrow PuI_3 + 3/2\ H_2 \qquad (59)$$

Iodura cristalizează în sistemul ortorombic, 8 atomi de I înconjură fiecare atom de Pu.

Oxiiodura PuOI se prepară fie pe cale umedă din soluţie de $PuCl_4$ cu NH_4I fie din acţiunea $HI + H_2$ asupra PuO_2xH_2O la temperatură ridicată.

Pornind de la soluţii de Pu^{3+} în care se adaugă IO_3^- precipită $Pu(IO_3)_3$ foarte greu solubil. Din soluţii nitrice s-a mai preparat $Pu(IO_3)_4$ folosit în chimia analitică.

Carbonaţii plutoniului

Plutoniul tetravalent formează o serie de carbonaţi complecşi dintre care cei mai importanţi sînt obţinuţi cu ionul NH_4^+. Un carbonat complex din această clasă este $(NH_4)_4Pu(CO_3)_4xH_2O$. Din reacţia Pu IV cu $(NH_4)_2CO_3$ poate rezulta $(NH_4)_6Pu(CO_3)_5xH_2O$. Aceasta din urmă se descompune termic şi trece în primul complex menţionat iar în final s-ar obţine la 80°C PuO_2. Aceşti complecşi sînt solubili în apă dar se descompun trecînd în hidroxid. Complecşi similari rezultă cu K, Na dar în plus se cunosc: $K_8Pu(CO_3)_6xH_2O$ şi $K_{12}Pu(CO_3)_8xH_2O$.

Carbonaţii Pu VI prezintă un interes mai mare prin compusul deja întîlnit a cărui formulă este $(NH_4)_4PuO_2(CO_3)_3$ care se obţine din $(NH_4)_2CO_3$ cu o soluţie de PuO_2^{2+}. Complexul se descompune la peste 100°C în PuO_2CO_3. Acesta din urmă trece cu uşurinţă în PuO_2 la 130°C. Un complex similar se cunoaşte cu K.

Oxalaţii

Rolul oxalaţilor a mai fost discutat la tehnologia plutoniului cît şi a comportării lor în soluţie apoasă.

Oxalatul Pu III este precipitat din soluție nitrică ca: $Pu_2(OX)_3 10H_2O$ care apoi este filtrat și uscat. Studii termogravimetrice au stabilit că descompunerea are loc treptat pierzînd parțial apa de hidratare. Solubilitatea produsului cu 10 molecule apă crește cu aciditatea HNO_3 dar scade cu creșterea concentrației ionului oxalic. În condiții normale solubilitatea este mică. Prin încălzire la 140°C este dehidratat complet.

Plutoniul tetravalent duce la un oxalat de forma $Pu(OX)_2 6H_2O$ de culoare galben spre verde din soluții acide cînd se depune un precipitat filtrabil. La acidități ridicate în HNO_3 precipită un hidratat. Solubilitatea acestuia este dependentă de mediul de lucru dar în general este redusă. Studii termogravimetrice au indicat o pierdere treptată a apei de hidratare pînă la un oxalat anhidru cu condiția să se lucreze în atmosferă inertă. În prezența oxalatului de amoniu, Pu IV formează un oxalat complex de culoare roșie și formulă $(NH_4)_6Pu(OX)_5 xH_2O$. Oxalatul de sodiu duce de asemenea la un oxalat complex ca dealtfel și cel de potasiu.

Radiațiile α produc descompunerea parțială a oxalaților și există motive suficiente să se presupună că Pu IV este redus la Pu III iar OX^{2-} este transformat în CO_3^{2-} și CO.

Oxalatul Pu VI este precipitat din mediu nitric de acidul oxalic obținîndu-se un compus de forma: PuO_2OX3H_2O. Oxalatul are o solubilitate mică în apă dar este solubil în $(NH_4)_2CO_3$ prin formare de complecși. Acesta este de asemenea solubil în oxalat de amoniu și HNO_3.

Azotați, sulfați, fosfați

Dintre azotații în stare solidă ai Pu IV se menționează $Pu(NO_3)_4 5H_2O$ obținut prin evaporare lentă. Produsul se descompune ușor dar este foarte solubil în apă. Plutoniul hexavalent duce la un azotat de forma $PuO_2(NO_3)_2 6H_2O$ obținut prin evaporare. Produsul descris este de culoare roz. Prin încălzirea azotatului de mai sus se poate ajunge la sarea anhidră dar ultimele două molecule de apă se pierd mult mai greu și de aici se poate trage concluzia că acestea intră în sfera internă de coordinație spre deosebire de restul apei de hidratare.

Unul dintre sulfații în stare solidă ai Pu III este: $Pu_2(SO_4)_3 7H_2O$.

Plutoniul tetravalent formează sulfați hidratați ca $Pu(SO_4)_2 4H_2O$ obținut prin evaporare din mediu sulfuric asigurînd prezența ionului Pu^{4+}. Totodată s-a mai preparat un sulfat anhidru prin evaporare la temperaturi mari. Acesta este higroscopic și solubil în apă.

Plutoniul formează o serie de fosfați în diversele stări de valență ale sale. Astfel Pu III dă naștere unui fosfat de forma $PuPO_4 0,5H_2O$ obținut prin adăugarea H_3PO_4 în soluția Pu III urmat de un tratament special. Acest hidrat prin încălzire la peste 900°C pierde apa rezultînd $PuPO_4$. Solubilitatea depinde de mediul folosit, iar în acizii minerali

este totală. Plutoniul tetravalent formează fosfați în stare solidă dintre care se amintesc: $Pu(HPO_4)_2xH_2O$; $Pu_2H(PO_4)_3xH_2O$.

În prezența acidului oxalic și fosforic se poate precipita un oxalato-fosfat. Plutoniul hexavalent dă naștere unor fosfați în stare solidă ca $NH_4PuO_2PO_43H_2O$ preparat din $(NH_4)_2HPO_4$ și Pu VI. Acesta prin ncălzire poate pierde apa și NH_4^+ ducînd în final la PuO_2HPO_4.

Carburi, siliciuri, azoturi, fosfuri

Carburile plutoniului s-au obținut din plutoniu, hidrură sau dioxid cu grafit, la temperaturi înalte. Dintre procedeele menționate cel ce pornește de la plutoniu metal și grafit necesită o temperatură de 1000°C, precum și un timp de reacție de mai multe ore. În aceste condiții s-ar obține PuC. Prin procedeele care pornesc de la PuO_2 cu grafit la temperaturi mai mari s-a obținut totodată și Pu_2C_3. La temperaturile înalte din arc electric rezultă PuC. O altă carbură care s-a preparat pornind de la PuO_2 cu o cantitate corespunzătoare de carbon este PuC_2 însă în condiții de temperatură de peste 2000°C și în vid. Din diagramele Pu-C se pune în evidență existența următoarelor componente: faza zeta care în general este Pu_3C dar care la 575°C trece în $PuC_{0,85}$. Faza caracterizată prin PuC care însă are o cantitate substoechiometrică de carbon, faza Pu_2C_3 și în final PuC_2.

Plutoniul formează o serie de compuși cu siliciul care se prepară direct din elemente rezultînd siliciuri. Astfel se cunoaște PuSi ca și β-$PuSi_2$. În realitate conținutul în siliciu este mai redus și deci ar fi vorba de Pu_3Si_5. Compusul $PuSi_2$ este cunoscut în două forme cristaline; ortorombică și tetragonală.

Carburile ca și siliciurile prezintă interes prin eventuala lor introducere sub forma de combustibil nuclear.

Dintre azoturi (nitruri) se menționează PuN obținută din acțiunea azotului asupra hidrurii la temperaturi nu prea mari dar peste 200°C. Rețeaua PuN poate fi afectată de prezența impurităților dar parametrul de rețea indică o creștere datorită emisiei de radiații nucleare α. Acest produs se descompune ușor, hidrolizează în aer umed trecînd în PuO_2. Azotura este atacată de apă și acizi iar sub formă de pulberi se oxidează rapid. Azotura de plutoniu PuN prezintă un mare interes din punct de vedere nuclear avînd o mare densitate în plutoniu și o temperatură ridicată de topire. Deoarece azotul are o secțiune eficace de captură mare pentru neutroni ar fi mai util sub forma de combustibil nuclear în reactorii FBR.

Fosfura de plutoniu s-a preparat pornind de la încălzirea celor două elemente constituente, respectiv fosfor roșu cu plutoniu ambele sub formă de pulberi. Produsul PuP se topește și descompune la 2600°C.

7.11. COMBUSTIBIL NUCLEAR PE BAZĂ DE PLUTONIU

Plutoniul este un material fisionabil produs în reactorul nuclear pe cale artificială. Reactorii termici de tip LWR şi respectiv cei PWR sînt mai eficienţi în a produce ^{239}Pu decît cei BWR.

În general se admite că un reactor LWR dintr-o centrală nucleară lucrînd cu o capacitate de 80% va duce la 0,19 kg Pu fisionabil per MWa. Din cantitatea de plutoniu fisionabil produs care se recuperează şi se foloseşte în scopuri paşnice mare parte a fost destinată programelor de cercetare şi dezvoltare. Desigur cantităţi importante se folosesc în prezent pentru reciclare în reactori termici sau cu neutroni rapizi, sub forma de combustibil nuclear. Faptul că izotopii plutoniului au rezonanţă de energie joasă este compensat de alte avantaje care se reflectă în spectrul neutronilor rapizi. Astfel cei doi izotopi fisionabili ^{239}Pu şi ^{241}Pu produc mai mulţi neutroni per fisiune decît ^{235}U. În reactorii cu neutroni rapizi cantitatea de plutoniu produsă este importantă.

Plutoniul este reciclat sub formă de combustibil nuclear rezistent în condiţiile aspre de lucru care există. Forma chimică în care se găseşte precum şi tratamentele la care este supus înainte de a fi introdus în reactor joacă un rol deosebit de important. Astăzi plutoniul este introdus sub forma de combustibil nuclear în special ca oxid sau mai bine zis amestec de oxizi de tipul $UO_2 + PuO_2$.

În general după extracţia cu solvenţi şi stadiul final de purificare, plutoniul se află sub forma unui azotat. În scopul transformării lui într-un compus chimic potrivit necesităţilor menţionate se preferă de multe ori precipitarea lui ca oxalat, cu granulaţie fină. Menţinerea plutoniului în stare tetravalentă se face cu H_2O_2 după care se trece la precipitarea oxalatului. După filtrare, spălare şi uscare se trece la descompunerea termică cu aer. Astfel se obţine PuO_2 sub forma de pulbere riguros controlată, toate etapele menţionate fiind efectuate după un program stabilit ca optim. Prin însăşi faptul că se trece prin faza de oxalat produsul obţinut va fi de o mare puritate. În continuare se prepară un PuO_2 de mare densitate în amestec cu UO_2.

Din soluţia azotică redusă cu hidroxilamină plutoniul se va găsi ca Pu III. În această variantă se va precipita un oxalat al Pu III care în afară de faptul că asigură o purificare suplimentară, duce la pierderi prin solubilizare mai mici decît varianta Pu IV. Produsul PuO_2 rezultat aici din descompunerea termică va avea o granulaţie ceva mai mare inconvenient ce se poate remedia prin măcinare pentru a asigura o sinterizare ulterioară acceptabilă.

Precipitarea plutoniului ca peroxid deşi duce la produsul final cel mai pur prezintă o serie de dificultăţi care fac ca procedeul să fie mai puţin folosit. Astfel turta de peroxid este mai instabilă iar structura sa cristalină poate să difere dacă procesul nu se conduce cu atenţie. În final se ajunge la un PuO_2 cu slabe calităţi pentru sinterizare care

însă se mai pot îmbunătăţi prin măcinarea pulberilor. Plutoniul metal poate fi convertit în PuO_2 prin oxidare într-un vas de reacţie în care metalul se aduce la forma de pulberi. Procesul are loc în prezenţa aerului umed şi oxigenului.

Din cele descrise pînă acum s-a ajuns la un oxid şi anume PuO_2. Acesta se va amesteca cu UO_2 şi va urma un proces tehnologic distinct pînă se va ajunge la un combustibil nuclear cu calităţi bune. În paranteză trebuie subliniat că UO_2 se obţine pornind de la o soluţie nitrică de $UO_2(NO_3)_2$ care se neutralizează cu NH_3 la ADU. Aceasta se separă, usucă şi se descompune termic introducînd H_2 cînd se ajunge la UO_2, proces deja menţionat în Capitolul 5.

În prima etapă cei doi oxizi PuO_2 şi UO_2 urmează să se amestece în proporţia dorită. Omogenizarea lor se face cu mare atenţie iar granulometria joacă un rol important. Toate operaţiile cu PuO_2 se fac în boxe etanşe în timp ce pentru UO_2 nu sînt necesare aceste precauţii. Operaţia de amestecare se face pe cale uscată sau umedă. Ultimul procedeu deşi eficace prezintă dificultăţi privind eliminarea lichidului înainte de sinterizare. Uscarea trebuie să se facă sub vid şi la temperaturi sub 80°C pentru evitarea oxidării UO_2. Aparatura folosită efectuează omogenizarea cu uniformizarea granulometriei deci se preferă mori cu bile, mori cu ciocane, malaxoare pentru pastă etc. Omogenizarea ca şi granulometria este urmărită prin autoradiografia peleţilor finali. Cantitatea de PuO_2 introdusă într-un astfel de agregat (considerînd că UO_2 este fie epuizat în ^{235}U fie sub forma conţinutului natural) este riguros controlată pentru a se evita masa critică. Pentru o pastă conţinînd 25% PuO_2 în UO_2 nu se admit cantităţi de Pu de peste 1 kg. Operaţia de amestecare se face în nişe etanşe. Amestecarea cu măcinare are loc în două trepte după care urmează o granulare pe cale uscată sub presiune. Pulberea trebuie să aibă proprietăţi speciale (curgere liberă) pentru a putea fi adusă în forma dorită prin presare. Pentru a poseda aceste calităţi se introduce o soluţie de ceară solubilă. Acidul stearic menţine această caracteristică. Oxizii se compactează la presiune foarte mare altfel peleţii nu rezistă la sinterizare. După compactare peleţii sînt trecuţi la sinterizare. Procesul sinterizării are loc după un program bine stabilit în ce priveşte temperatura, timpul şi atmosfera de reacţie. Temperatura de sinterizare se află între 1500 — 1700°C iar atmosfera trebuie să fie reducătoare pentru a menţine UO_2 stoichiometric. Uneori datorită acestui mediu PuO_2 se poate reduce parţial la α-Pu_2O_3 efect care se poate totuşi evita prin stabilirea atmosferei de lucru. Atmosfera reducătoare formată din N_2+H_2, H_2, $Ar + H_2$, $He + H_2$ etc. trebuie să fie neexplozivă fapt realizat în general menţinînd H_2 sub 8%. Debitul de gaz joacă un rol important deoarece elimină umiditatea rezultată din reducerea oxizilor superstoechiometrici. După evacuarea din cuptorul de sinterizare peleţii sînt sfărîmaţi în concasoare excentrice sub un control riguros al dimensiunii. În final peleţii sînt

introduşi în mantaua protectoare, toate operaţiile se fac cu atenţie în boxe pentru evitarea contaminării. Încărcarea tuburilor se face cu metode speciale. Elementul combustibil obţinut trece la verificări minuţioase.

Elementul combustibil discutat provine din amestecarea iniţială mecanică a celor doi componenţi de bază UO_2 şi PuO_2.

În cele ce urmează se va descrie un alt procedeu de fabricare al peleţilor constituiţi din oxizi micşti $PuO_2 + UO_2$. Procedeul se bazează pe coprecipitarea celor două elemente.

Iniţial soluţia azotică conţinînd cele două elemente ca azotaţi ai Pu IV şi U VI în proporţia dorită este tratată cu amoniac cînd precipită hidroxidul de plutoniu şi ADU împreună. Procesul are loc într-un vas cu agitare la 50°C timp de 25 min în vederea obţinerii granulaţiei optime. Rolul *p*H-ului este important în ce priveşte neutralizarea. Toţi aceşti factori se controlează riguros pentru respectarea procesului tehnologic. Pulpa obţinută este apoi trecută la filtrare cu repulpare (spălare). După uscarea care are loc la 200°C materialul este trecut la descompunerea termică şi reducere în atmosferă de 6% $H_2 + N_2$. Procesul reducerii are loc la 850°C timp de aproape o oră. În final se obţin $UO_2 + PuO_2$—ultima componentă mergînd pînă la 30%. Amestecul de oxizi este măcinat pentru o uniformizare a granulaţiei iar pulberea este trecută la peletizare prin presare la rece, adăugînd lubrefiant acid stearic.

Sinterizarea este efectuată timp de o oră în atmosferă reducătoare $N_2 + H_2$ la 1600°C. Restul operaţiilor sînt similare cu cele descrise anterior.

Cele două procedee descrise pot desigur suferi schimbări însă principiul general este acelaşi.

În cele ce urmează se va descrie un procedeu de obţinere al microsferelor de UO_2 şi PuO_2 prin metoda „sol-gel".

Extinderea procedeului sol-gel iniţial aplicat la combustibilul nuclear pe bază de toriu, la cel constituit din $UO_2 + PuO_2$ s-a făcut în vederea stabilirii unui produs cu calităţi superioare. În cele ce urmează se descrie obţinerea solului de PuO_2.

Soluţia de $Pu(NO_3)_4$ este tratată cu NO pentru a converti Pu VI şi Pu III la Pu IV comportare cunoscută şi discutată în lucrare. Pentru evitarea polimerizării este necesară menţinerea unei acidităţi, în general 1 — 3 M HNO_3. Soluţia azotică de Pu IV este adăugată peste amoniac soluţie sub continuă agitare cînd precipită $Pu(OH)_4$. Precipitatul se filtrează şi se spală în trepte prin repulpare. În continuare turta suferă o digestie în apă la 95°C cînd se formează un cristal optim. Peptizarea în HNO_3 în condiţii riguros controlate duce la un sol cu un conţinut mare de azotat. Raportul NO_3^-/Pu este urmărit şi menţinut la valori optime stabilite experimental, de obicei este cuprins între 1—4. Solul este uscat la 100 şi apoi 200° C formînd o turtă, proces în care HNO_3

este îndepărtat aproape complet. Produsul trebuie să fie omogen iar o cantitate remanentă mică de HNO_3 este încă necesară în vederea unei resuspensii ulterioare. Acest proces se face prin agitare în mediu apos cînd se reformează un sol de concentraţie dorită.

Obţinerea de soli micşti presupune amestecul lor adică a solului de PuO_2 cu cel de UO_2.

Solul este apoi tratat cu un solvent organic care extrage apa rezultînd particule sferice de gel. Procesul are loc în coloane. În continuare microsferele sînt uscate în argon cu încălzire treptată timp de mai multe ore. După uscare sferele se calcinează la 1100°C în atmosferă reducătoare.

Încărcarea elemenţilor combustibili (manta protectoare) se face prin vibraţie cu o aparatură potrivită acestui scop care realizează o densificare a materialului fisionabil-fertil introdus.

Pentru reactorii cu neutroni rapizi unde concentraţia în material fisionabil este mult mai ridicată şi unde gradul de ardere este mai mare se pun probleme deosebite privind calitatea combustibilului nuclear. Lucrările experimentale efectuate în SUA, Franţa, URSS, Belgia etc. au stabilit la ora actuală eficacitatea şi rezistenţa deosebită pe care o prezintă tipul de combustibil pe bază de oxizi sau oxizi micşti. Astfel pentru reactorul Phenix (Franţa) se foloseşte un combustibil nuclear pe bază de oxizi: $PuO_2 + UO_2$ iar gradul de îmbogăţire variază după poziţie şi geometria stabilită. Astfel în centrul acestuia se află combustibil îmbogăţit de 17 şi 25% PuO_2 şi 27% îmbogăţire pentru uraniu. În ansamblul fertil se introduce UO_2 însărăcit. În ce priveşte modul de fabricare al acestor oxizi există date suficiente în literatură dar în general principiul de obţinere este cel descris mai jos. Se porneşte de la oxizii menţionaţi sau un amestec al lor. Uneori înainte de amestecarea mecanică a UO_2 cu PuO_2 are loc o condiţionare a acestuia din urmă prin calcinare. Compoziţia izotopică a plutoniului trebuie în prealabil cunoscută ca şi conţinutul în ^{241}Am care este bine să fie îndepărtat atunci cînd este posibil. Ca şi în cazul anterior obţinerea de oxizi micşti se poate face fie prin simplă amestecare fizică fie prin coprecipitare. În alternativa amestecării fizice pulberea trebuie să „curgă liber" *(free flowing)* iar granulaţia este riguros controlată. În continuare are loc peletizarea care a mai fost descrisă în acest capitol. S-ar părea că pentru peleţii constituiţi din oxizi micşti un raport substoechiometric este cel mai indicat şi anume valorile O/M să fie 1,92 — 1,95. De asemenea în reactorii cu neutroni rapizi se pot folosi peleţi de densitate mare sau densitate mică funcţie de principiul şi ansamblul ales. Peleţii sînt trecuti la o presinterizare şi apoi la sinterizarea propriu-zisă.

Un combustibil japonez similar foloseşte un procedeu mecanic de amestecare. Conţinutul în PuO_2 este de 18% iar în UO_2 82% dar îmbogăţit în ^{235}U cu 23%. Peleţii sînt presinterizaţi în mediu de CO_2

iar procesul sinterizării are loc în atmosferă reducătoare de $N_2 + 5\% H_2$ la temperatura de 1650°C.

Una dintre primele condiții privind materia primă este ca UO_2 să fie ușor sinterizabil și totodată să se caracterizeze prin „curgere liberă". Aceste două calități nu sînt ușor de îndeplinit. Totuși există o fracțiune care poate realiza aceste deziderate pentru a fabrica peleți de densitate joasă. La rîndul său PuO_2 nu îndeplinește proprietatea de *„free flowing"* (curgere liberă) astfel că un amestec de 30% PuO_2 cu UO_2 va micșora și mai mult această caracteristică. Datorită acestui lucru amestecul final nu va putea fi peletizat cu prese convenționale. Folosirea unei prese rotative aplicate în Belgia a rezolvat această problemă.

Valoarea raportului O/M într-un cuptor continuu de sinterizare la 1640°C timp de mai multe ore este de 1,99 adică aproape stoechiometrică. Așadar un combustibil nuclear destinat unui reactor cu neutroni rapizi poate fi obținut la raportul caracteristic stoechiometriei. Dacă acest raport se poate menține atît de bine atunci s-ar pune problema unui tratament termic suplimentar care eventual ar îmbunătăți și mai mult calitatea produsului. În acest caz trebuie avut în vedere că densitatea sau chiar structura și de aici dimensiunile particolelur s-ar putea schimba.

Studii efectuate în RFG ar înclina însă pentru un combustibil constituit din oxizi micști caracterizat prin raport $O/M < 2$ cînd calitățile lui ar fi mai bune. În aceste condiții durata de utilizare ar fi mai mare deoarece materialul fisionabil-fertil ar fi mai compatibil cu mantaua protectoare. Realizarea unui raport sub 2 s-ar face în cuptorul de sinterizare prin introducerea unei atmosfere mai puternic reducătoare de felul CO sau H_2. Modul de lucru și condițiile în care are loc procesul pot fi controlate din raportul H_2O/H_2 sau CO_2/CO, funcție de temperatură. Procedeul industrial pornește de la o soluție azotică izotopic omogenă în care plutoniul se află ca $Pu(NO_3)_4$. Din această soluție este precipitat un oxalat care apoi este calcinat la forma de PuO_2 pulbere. În acest stadiu are apoi loc omogenizarea celor două componente PuO_2 și UO_2. Peletizarea se face prin presare cu o presă specială după care se trece la etapa de sinterizare unde timpul de staționare, temperatura, debitul de gaz și apa antrenată sînt urmărite continuu. Peleții obținuți sînt sfărîmați într-o mașină excentrică și apoi verificați în ce privește calitatea și granulometria. În continuare se trece la linia de fabricare a elemenților combustibili și verificările finale.

Din cele discutate pînă acum se remarcă faptul că în ce privește obținerea elementelor combustibile pornind de la oxizi procesul tehnologic cuprinde cam aceleași faze. În cadrul fiecărei faze însă se pot aduce diverse modificări în care fabricantul caută să introducă diverse ameliorări.

Introducerea unor tipuri noi de combustibil nuclear pe bază de carburi sau alte componente (nitruri, aliaje metalice etc.) este încă la fază de cercetare.

Folosirea carburilor de uraniu-plutoniu ar prezenta o serie de avantaje ca: compatibilitate bună cu mantaua protectoare de oţel inoxidabil, densitate mare, conductibilitate termică mai bună şi un ciclu de fabricaţie mai puţin costisitor. O densitate mai mare va duce desigur la un factor de multiplicare *(breeding ratio)* mai bun, iar conductibilitatea termică mărită va permite o putere specifică mare. Temperatura combustibilului va fi mai mică şi deci şi durata în funcţionare mai mare în ce priveşte rezistenţa mecanică.

Obţinerea unor carburi stoechiometrice (U, Pu)C este destul de dificilă iar în acest caz unele impurităţi pot înlocui carbonul fapt ce se va reflecta asupra calităţilor produsului. Solubilitatea O_2 şi N_2 în carbură fiind mare s-ar putea ca raportul C/M să fie substoechiometric. În microstructura carburii pot să existe forme ca $MC + MC_2$, $M_2C_3 + MC$ etc. În ce priveşte comportarea la iradierea cu neutroni structura stoichiometrică sau superstoichiometrică prezintă o mai bună comportare şi pentru acest motiv este favorizată.

7.12. PROCESE PE CALE USCATĂ. METODE PIROMETALURGICE

În capitolele anterioare s-a insistat asupra proceselor chimice care au loc în fază apoasă sau organică ţinînd seama de importanţa lor fără de care nu ar putea fi vorba de dezvoltarea energeticii nucleare. Cu toate acestea în decursul proceselor chimice enumerate au apărut o serie de procedee care au loc pe cale uscată sau reacţii chimice de aceeaşi natură însă accentul s-a pus pe soluţii.

În cele ce urmează se vor descrie procese pirometalurgice care au loc la temperaturi ridicate şi care sînt în directă legătură cu tehnologia nucleară. În acest caz fiind vorba de condiţii de lucru foarte dure datorită mediului, temperaturii şi coroziunii puternice intervin probleme legate de refractaritatea materialelor, rezistenţa lor precum şi radioactivitatea mare a compuşilor cu care se lucrează. Dacă în procesele umede era necesară dizolvarea unei bare iradiate urmată de purificarea cu separare a elementului procese în care reactivii suferă o degradare avansată în cîmp de radiaţii ca şi de o conversie finală la o fază solidă în cele pe cale uscată aceste dezavantaje dispar. În primul caz degradarea extractanţilor, a răşinilor precum şi radioliza soluţiilor duc la mari dificultăţi în procesele tehnologice. În ultimul caz nu se pune problema degradării materialelor folosite aşa cum se întîmplă la procesele umede.

Procedeele pe cale uscată au fost mult studiate în ultimii ani pentru a realiza recuperarea materialului fertil şi fisionabil şi a le separa de

produsele de fisiune rezultate în reactorul nuclear. În astfel de procedee intervin săruri topite ca și metale lichide, iar decontaminarea combustibilului nuclear de PF în special de cele cu secțiune de captură mare este primul obiectiv al metodei. Se știe că PR ca și descendenții ^{135}Xe sînt componentele principale care afectează bilanțul de neutroni în reactor. Topirea simplă a combustibilului epuizat scos din reactor va duce la eliminarea imediată a gazelor nobile radioactive iar o serie de operații chimice elementare permit îndepărtarea PR, sau chiar a altor componente cu secțiune eficace mare. Dacă în final decontaminarea nu a fost completă atunci se poate aplica un procedeu umed care desigur va fi mult simplificat. Procedeul umed aplicat în această alternativă va prelucra soluții cu o radioactivitate mult micșorată.

Dintre procedeele aplicate la prelucrarea combustibilului nuclear pe cale uscată unele sînt de natură pur fizică altele includ reacții chimice în fază solidă în special procese de oxireducere.

Aplicarea procedeelor pirometalurgice va duce la costuri mai coborîte pentru ciclul combustibil deoarece prelucrarea lui se poate face practic imediat fără să mai fie necesară o perioadă de răcire ca și un număr de etape chimice mai redus. Reactivii anorganici care intervin aici nu suferă degradare chimică iar deșeurile radioactive rezultate se află direct în forma solidă cea mai concentrată, mult mai ușor de depozitat. În cazul deșeurilor radioactive de la procedeele pe cale umedă sînt necesare procese tehnologice complicate pentru a se ajunge la o formă depozitabilă ținînd seama și de volumele mari de soluții deosebit de radioactive ce se manipulează. În procesele pirometalurgice lipsa moderatorilor face ca restricțiile impuse de masa critică să nu mai fie atît de stringente. Prin procese pirometalurgice defectele produse în rețea de radiațiile ionizante sînt eliminate așa că se revine la forma în care aceste fenomene sînt absente.

Procesele pe cale uscată sînt în special aplicabile combustibilului nuclear îmbogățit care a fost folosit în reactorii cu neutroni rapizi.

În cele ce urmează se va face deci o clasificare a procedeelor pirometalurgice în: procedee fizice de separare și purificare și procese chimice.

7.12.1. PROCESE FIZICE DE SEPARARE ȘI PURIFICARE

Dintre procesele fizice de separare și purificare se vor enumera cele mai reprezentative și asupra lor se va insista.

a) **Distilarea și volatilizarea**

Așa cum s-a amintit încă în partea introductivă, în procesele pirometalurgice se lucrează la temperaturi foarte mari cînd unele elemente prezente distilă. Astfel dintre PF gazele nobile sînt eliminate direct și

odată cu unele și descendenții radioactivi potențiali. Dintre gazele nobile unele au secțiuni eficace enorme ca ^{135}Xe. În afară de gazele nobile mai există și alte PF volatile. Astfel elemente radioactive (izotopii lor) ca Cs, Cd, Hg, Na, Zn etc. se pot elimina ușor la temperaturile de lucru deoarece acestea fierb la temperaturi sub 700°C. Dacă se lucrează cu temperaturi mai ridicate atunci s-ar putea elimina și alte elemente ca Sr care fierbe la 1 380°C, Mg 1 103°C.

În multe cazuri combustibilul nuclear conține un diluent metalic care se poate elimina prin distilarea metalului topit. După această separare se pune problema recuperării ^{239}Pu de ^{238}U.

Astfel un tip de combustibil nuclear este format din ^{235}U în bismut și mai conține magneziu și zirconiu deci poate fi distilat la 900°C cînd presiunea de vapori a Bi este dată de relația:

$$\log p = -10060/T - 1{,}325 \log T + 12{,}7 \tag{60}$$

La 900°C presiunea $p_{Bi} = 1{,}2$ mmHg iar distilarea sub vid permite eliminarea atît a Bi cît și a Mg. Uraniul ca și Zr rămîn în reziduu. Dintre PF prezente cele volatile ca: Te, Cs, Sr, Ba vor distila și ele.

Prezența Bi în reactorul nuclear duce la reacții nucleare rezultînd Po care la rîndul său va fi și el eliminat prin distilare.

În ce privește separarea Pu prin distilare din masa de U presiunile acestor elemente sînt date mai jos:

$$\log p_{Pu} = -17590/T \cdot 7{,}89$$
$$\log p_U = -23330/T + 8{,}58 \tag{61}$$

și imediat se remarcă faptul că la 1550°C presiunea de vapori a Pu este de 300 ori mai mare decît a U și prin distilare în vid se poate realiza o îmbogățire mare în Pu.

Datorită volatilității unor PF în condițiile de lucru menționate, foarte probabil că și Cs, PR, Sr, Te vor distila unele parțial altele total. În condițiile de distilare, în faza de vapori, Pu este monoatomic. Plutoniul cu uraniul formează o soluție ideală. O parte din PF prezente fiind mai reactive se pot îndepărta prin zgurificare.

Volatilizarea unor componente dintr-un mediu în topitură este posibilă în special la fluoruri. În condițiile de lucru fluorurile se află în stare anhidră. Rolul fluorurilor la obținerea metalului a fost descris atît la uraniu cît și la plutoniu și s-a văzut că procesul reducerii are loc cu calciu sau magneziu. Agentul de fluorurare întîlnit în mod obișnuit este F_2 sau HF primul ducînd la fluorura de valență maximă. Atunci cînd valența fluorurii coincide cu covalența maximă a atomului central se obține un compus volatil. Acidul fluorhidric anhidru reacționează cu carbonații, oxizii sau cu metalul ducînd la o fluorură inferioară care nu este volatilă dar care cu F_2 poate fi trecută la fluorura superioară volatilă. Astfel UO_2 cu HF duce la UF_4 care apoi cu F_2 reacționează

rezultînd UF_6 volatilă. Prin fluorurarea PF se pot obţine fie fluoruri nevolatile ca în grupa I, II, III, PR fie volatile ca: Ge, Zr, Sb, V, Nb, Te, Mo VI, iod şi unele elemente din grupa VIII.

Elementele grele duc la fluoruri care se comportă diferit. Toriul formează o fluorură ThF_4 stabilă care poate da săruri complexe ca $KThF_5$ şi K_2ThF_6 care au un punct de topire ridicat.

Uraniul formează următoarele fluoruri: UF_3, UF_4, UF_5, U_4F_{17}, UF_6. Dintre ele UF_4 este volatilă sub vid la 1 000°C. Tetrafluorura formează fluoruri complexe iar fluorurile intermediare rezultă din fluorurarea parţială a UF_4 sau defluorurarea UF_6. Aceasta din urmă este foarte volatilă, proprietăţile ei au fost discutate la cap. 5. Plutoniul formează următoarele fluoruri: PuF_3, PuF_4, PuF_6 ultima fiind mai instabilă decît corespondenta sa de uraniu. Deoarece F_2 este mai scump decît HF se preferă fluorurarea la o treaptă inferioară cu HF şi continuarea reacţiei se face cu F_2. Reacţia fiind puternic exotermă se preferă o fluorurare în fază lichidă cu BrF_3 la 25°C. Aliajele U-Pu se dizolvă uşor în BrF_3 dar primul trece la hexafluorură în timp ce ultimul la trifluorură. Astfel purificarea uraniului iradiat, folosind procedeul volatilizării fluorurilor, porneşte de la dizolvarea barelor de uraniu în BrF_3. Procedeul este autocatalitic viteza de reacţie creşte mult cu cantitatea de UF_6 formată. Cantitatea de PuF_6 rezultată este mică. În timpul distilării se lucrează sub presiune pentru a menţine starea lichidă a UF_6 pentru reflux. Reziduul conţine produsele nevolatile din care apoi se recuperează plutoniul folosind procedeele umede discutate în acest capitol. Instalaţia care realizează procesul de mai sus este construită din materiale rezistente la fluor şi HF care în general sînt pe bază de monel, inconel, teflon.

b) Cristalizarea fracţionată

În unele procese pirometalurgice apare inerentă prezenţa unui metal solvent în care o serie de elemente a căror solubilitate devine atît de redusă, pot coprecipita cu alte componente. Aşadar procesul are loc folosind un solvent metalic în care combustibilul epuizat este dizolvat. Astfel într-un combustibil bogat în plutoniu unele elemente se separă la topire (Zr, Mo).

Într-un astfel de sistem folosind ca solvent magneziu s-a constatat că la peste 1 000°C solubilitatea uraniului scade foarte mult în timp ce cea a plutoniului şi toriului este foarte mare. Pe această cale se poate deci separa uraniul din combustibilul nuclear epuizat. Solubilitatea unor elemente poate fi mult schimbată dacă în solventul pur se adaugă o altă componentă solubilă care poate acţiona asupra activităţii termodinamice. Astfel folosind zincul ca solvent prin adăugarea de magneziu solubilitatea uraniului este afectată pentru motivul arătat. Un astfel de sistem poate efectua separarea uraniului de plutoniu.

Așa cum s-a arătat separarea unui element poate avea loc prin coprecipitare pe o altă componentă distribuția respectînd legea logaritmică menționată și cunoscută.

c) Extracția cu metale lichide

Procesul extracției cu metale lichide este foarte asemănător celui deja discutat privind lichide imiscibile doar că se lucrează în condiții complet diferite. Așadar o componentă se poate distribui între două metale lichide imiscibile conform legii de repartiție binecunoscute. Ca și în cazul precedent abaterea de la această lege provine din neidealitatea soluției.

Desigur primele sisteme studiate au fost acelea care aveau în vedere distribuția unor componente existente în uraniul epuizat prin topirea acestuia și punerea lui în contact cu un alt metal în stare topită formînd două faze imiscibile. Cealaltă fază ar putea fi unul din următoarele metale: Mg, Ag, Cd, PR. În sistemul U—Pu se presupune că una din fazele lichide este uraniul iar cealaltă fază lichidă nemiscibilă, unul din metalele menționate, care este miscibilă cu Pu. Teoria Hildebrand-Scott enunță un criteriu de completă miscibilitate a două metale lichide. Argintul este mai avantajos decît PR deoarece ultimele se aseamănă prea mult cu Pu introducînd astfel o serie de dificultăți la separarea finală. Adăugarea unui al treilea metal așa cum s-a menționat poate afecta distribuția. Astfel adăugarea Au la Ag duce la mărirea coeficientului de distribuție al Pu în timp ce Sn, Mg, Ce, Pb, Bi, Al îl micșorează. O concentrație de 3% Au în Ag realizează distribuția maximă a Pu. Inconvenientele legate de adăugarea Au constau în dificultățile separării lui ulterioare. Produsele de fisiune sînt extrase și ele din uraniu topit de către Ag odată cu Pu dar Ru este extras mult mai puțin. Elementele mai reactive au valori mari ale coeficienților de distribuție. Cu toate acestea o parte din PF sînt eliminate prin zgurificare (autozgurificare) sau volatilizare astfel că produsul are un conținut în PF mai redus decît cel calculat.

Un alt metal lichid miscibil cu Pu este Mg dar în acest caz datorită volatilității lui, este necesară efectuarea procesului de extracție lichid-lichid în recipiente sub presiune. Solubilitatea U în Mg este foarte mică. PF sînt și ele extrase la fel ca în Ag.

În chimia sărurilor topite, legată de procesele nucleare un loc important trebuie acordat protactiniului. Un izotop al acestuia ^{233}Pa rezultat prin dezintegrarea β^- a ^{233}Th prezintă importanță prin faptul că este precursorul ^{233}U fisionabil. În reactorii nucleari bazați pe ciclul ^{232}Th—^{233}U, așa cum s-a mai arătat, există posibilitatea ca materialul fisionabil rezultat să depășească pe cel consumat așadar acesta va fi un breeder termic (fisiunea în reactor are loc cu neutronii termici). Dar pentru ca acest proces de multiplicare să aibă loc, este necesară îndepăr-

tarea ^{233}Pa format pentru ca acesta să nu fie parțial consumat de neutroni.

În studiile efectuate la Oak-Ridge cu un reactor de tipul „Breeder cu săruri topite" (MSBR) ciclul combustibil s-a bazat pe $^{232}Th-^{233}U$. În acest scop reactorul s-a alimentat cu un amestec pe săruri care conține: $LiF-BeF_2-ThF_4$ și 0,3% $^{233}UF_4$ care se topesc la 500°C. În procesul fisiunii nucleare rezultă însă PF care posedă secțiuni eficace mari și care și ele trebuie eliminate. Așadar sărurile topite care alimentează reactorul nuclear sînt parțial evacuate și din acestea se va recupera ^{233}Pa prin extracție reducătoare cu Bi topit (conținînd ceva Li). Bismutul este insolubil în amestecul de floruri menționat. ^{233}Pa se distribuie între cele două faze, proces caracterizat prin coeficientul respectiv D care este o funcție de fracția molară a Li extras, notată X_{Li}, în Bi conform relației:

$$\log D = n \log X_{Li} + \log \quad K \tag{62}$$

unde K este funcție de temperatură iar n se determină dintr-o reprezentare grafică a lui $\log D$ funcție de $\log X_{Li}$, fiind starea de oxidare a metalului în faza sărurilor topite. În literatură se dau valorile lui n calculate cu relația de mai sus pentru U, Pa, Zr, Nb, Th, Eu etc.

Cunoscînd valorile lui D se pot stabili factorii de separare α între diverse elemente și în special condițiile optime privind separarea Pa.

Procesul extracției Pa este destul de complex și trebuie bine cunoscut în vederea obținerii unei separări eficace. Separarea Pa de Th se face cu solventul amintit. Separarea U de Pa se poate face prin fluorurare, introducînd F_2, cînd rezultă UF_6 volatil. Acest proces are loc înainte de extracție. Îndepărtarea PR este dificilă deoarece valorile lui D sînt apropiate de ale Th în sistemul de săruri topite descris, extractant Bi topit. Pentru evitarea acestei dificultăți se aplică un sistem de trei faze, respectiv după extracția în Bi topit se folosește LiCl topită. Toriul și Pa rămîn în Bi topit iar PR trec în topitura de LiCl. Procesul se aplică într-un sistem de trei faze în care fluorurile topite din reactor sînt puse în contact cu LiCl topit prin intermediul unei membrane semipermeabile de Bi topit. Odată cu atingerea echilibrului separarea este netă, PR trecînd în LiCl topit. Din topitura de LiCl se poate face o reextracție reducătoare a PR.

Studiul extracției s-a extins pînă la Cf dar interesant de remarcat este faptul că Pa se comportă aici asemănător cu elementele acestei serii și nu cu Nb și Ta.

Extracția Pa în Bi topit a fost studiată mai aprofundat și astfel s-a stabilit un coeficient de activitate în intervalul 873 — 973K dat de $\log \gamma_{Pa(Bi)} = -6{,}5 \pm 1{,}5$ (în primul caz).

În condițiile de lucru a reactorului MSBR sărurile topite formează un mediu ușor reducător pentru a menține Pa în starea Pa IV ca dealtfel și U.IV. Prezența O_2 ar duce la Pa V respectiv Pa_2O_5 neextractibil.



În sisteme de extracţie constituite din metal lichid-săruri topite se pot alege condiţii optime pentru a realiza distribuţia dorită pentru diverse componente. Astfel de studii au avut în vedere sisteme de tipul Al — $AlCl_3$ în care are loc distribuţia actinidelor sau Bi — ($MgCl_2$—KCl—NaCl) în care U şi PF se separă selectiv. În multe cazuri procesele de extracţie sînt însoţite de o oxidare sau reducere selectivă similară cu cea discutată anterior, deci nu este vorba numai de o simplă distribuţie.

În sistemul Al—($AlCl_3$—KCl) are loc o extracţie pronunţată a Pa şi U în sarea topită spre deosebire de Th, Pu precum şi alte actinide care rămîn în metal. În procesul distribuţiei compoziţia amestecului de săruri joacă un rol important.

Un caz particular al extracţiei cu metal lichid este topirea zonală. Metoda constă în a produce o zonă topită într-o bară, zonă care apoi traversează bara de-a lungul ei spre un cap sau altul. Viteza de înaintare a zonei topite de-a lungul barei este suficient de redusă pentru a atinge echilibrul între impuritatea respectivă din faza topită şi cea solidă. Impuritatea care coboară punctul de topire al metalului se va concentra în faza de topitură şi va merge cu ea înainte. Impurităţile metalice care ridică punctul de topire se vor propaga în direcţia opusă. O purificare avansată se obţine numai prin mai multe treceri ale zonei topite de-a lungul barei metalice. Impurităţile se vor concentra la cele două capete ale barei care apoi se vor tăia şi îndepărta. În acest mod se pot elabora metale de înaltă puritate.

Elementul impuritate se va distribui între topitură şi faza solidă iar raportul concentraţiei lui între faza solidă şi cea lichidă este exprimat prin coeficientul de repartiţie sau segregare. Aici este vorba de distribuţia impurităţii în acelaşi metal care însă se găseşte în două stări de agregare diferite. Procedeul se aplică aproape numai la metale de mare puritate deci o interpretare este posibilă numai pentru capetele barei. Diagramele de fază joacă un rol important iar coeficientul de segregare este dat de pantele relative a liniilor solidus şi liquidus. Notînd coeficientul de segregare cu D iar cu C_0, c_s şi c_L respectiv: concentraţia iniţială a impurităţii în lichid, concentraţia impurităţii în solid dar în vecinătatea interfaţei solid-lichid, concentraţia solidului în lichidul rămas, atunci distribuţia impurităţii de-a lungul barei solide este dată de:

$$DC_0(1 - d)^{D-1} \qquad (63)$$

în care d este distanţa de-a lungul barei. După Pfann concentraţia C a impurităţii în zona topită rezultă din relaţia:

$$C = Ae^{Bx} \qquad (64)$$

în care $A = C_0 d \cdot B/(e^{d \cdot B} - 1)$ iar l este lungimea zonei. B se obţine din $D = B \cdot l\ (e^{Bl} - 1)$ unde D este coeficientul de distribuţie între fazele lichidă şi solidă. O separare bună se realizează pentru valori ale

coeficientului de distribuţie mult mai mari sau mult mai mici decît unitatea. D se estimează din diagramele de fază. Cînd această posibilitate nu există se fac diverse deducţii. Se cunoaşte din date experimentale că Pu formează aliaje cu U iar punctul de topire al Pu este mai mic deci D va fi subunitar dar probabil nu mai coborît de valoarea 0,5.

Aplicarea procedeului la barele iradiate cu neutroni permite teoretic eliminarea PF în mare parte fără ca Pu să fie eliminat. Practica a demonstrat că doar Ru este transportat pe orizontală iar restul PF se găsesc pe suprafaţa barei ca urmare a unui proces de autozgurificare pentru componentele mai reactive. Dacă procesul topirii zonale are loc pe verticală atunci PF se vor concentra ca zgură la capătul de sus. Purificarea nu este totuşi destul de avansată.

7.12.2. PROCESE CHIMICE ÎN TOPITURĂ

Înainte de a trece la descrierea comportării termodinamice a unor procese care au loc în topitură se va insista puţin asupra compuşilor plutoniului în acelaşi mediu.

Studiul compuşilor plutoniului în topituri de săruri s-a efectuat prin diverse metode potrivite mediului de lucru şi temperaturii ridicate. Lucrările experimentale mai des întîlnite se referă la sisteme de cloruri şi o metodă preferată porneşte de la studii spectrofotocolorimetrice. Astfel s-au cercetat eutecticele Pu IV cu LiCl—KCl sau LiCl—CsCl. Din deplasarea benzilor s-a dedus că procesul constă în o descompunere a Pu IV la Pu III odată cu creşterea temperaturii cînd se degajă Cl_2. Scăderea temperaturii duce la o reformare a $PuCl_4$ ca urmare a reacţiei Pu III cu Cl_2. Astfel se poate trage concluzia că Pu IV este prezent pînă la temperaturi de peste 600°C cînd există ca $PuCl_6^{2-}$. În studiul diagramei de fază a sistemului Pu — $PuCl_3$ s-a stabilit că metalul are o solubilitate parţială în sarea topită dar nu şi sarea în metal. Difracţia de raze X arată că între Pu şi Pu III nu există stări de oxidare intermediare.

Studiul diagramelor PuF_3 cu alte fluoruri după Barton et al. ca LiF, NaF, prezintă interes pentru electroliza Pu din săruri topite. Sistemul PuF_3—LiF indică prezenţa unui eutectic la 743°C şi 19,5% mol PuF_3. Sistemul cu NaF conţine şi alt compus format. În lucrările privind sistemul $PuCl_3$—KCl s-a pus în evidenţă existenţa K_3PuCl_6. Stabilirea funcţiilor termodinamice în procese pe cale uscată s-a făcut cu ajutorul celulelor electrochimice în care se menţin săruri topite. Determinări potenţiometrice au permis calculul energiei libere de formare a unor compuşi ai Pu.

Cu ajutorul energiilor libere se pot interpreta procesele chimice care au loc pe cale uscată în topitură, la temperaturi înalte. Un interes special îl prezintă energiile libere de formare ale oxizilor, fluorurilor,

clorurilor etc. Din valoarea energiei libere ΔG_T^0 se deduce ușor constanta de echilibru a reacției K_T^0 astfel:

$$\Delta G_T^0 = - RT \ln K_T^0 \qquad (65)$$

Cu ajutorul capacităților calorice se pot calcula energiile libere după relația binecunoscută:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H^0 + aT \log T + bT^2 + cT^{-1} + dT + IT \qquad (66)$$

Dar din termodinamică se știe că:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 \quad \text{și} \quad \delta \Delta G^0/\delta T = - \Delta S^0 \qquad (67)$$

Panta curbei permite stabilirea variației entropiei la o temperatură dată iar ΔH_T^0 se obține la intersecția tangentei pe axa ΔG^0 la zero absolut. Atît ΔS_T^0 cît și ΔH_T^0 sînt dependente de temperatură dar funcțiile $\Delta G = f(T)$ se pot trasa sub forma liniară deoarece ΔS^0 și ΔH^0 nu se schimbă mult cu T decît la tranzițiile de fază iar variațiile lor rezultate din variațiile capacității calorice ale reactanților se compensează asupra lui ΔG.

Valorile lui ΔG_T^0 rezultă din funcții liniare de forma:

$$\Delta G^0 = x - Ty \qquad (68)$$

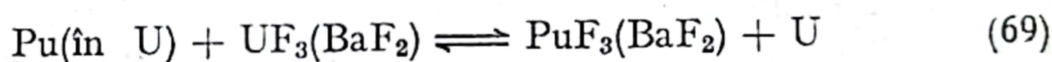
și duc la erori mai mici decît cele provenite din măsurători experimentale. Studiul reprezentării grafice a energiilor libere permite să se aprecieze dacă o reacție este teoretic posibilă dar desigur nu se poate spune nimic cu privire la cinetica procesului. Totuși ținînd seama de temperaturile mari la care se lucrează se presupune că echilibrul se realizează destul de repede. Astfel de reprezentări pentru ΔG_T^0 la formarea oxizilor, fluorurilor, clorurilor se află în literatura de specialitate, atît pentru combustibilul nuclear cît și pentru PF.

Într-un proces de separare bazat pe oxidare preferențială se poate presupune că acest lucru este posibil pentru uraniu față de metalele alcaline, alcalino-pămîntoase și PR care formează compuși mai stabili. În procesul reducerii situația este similară. Separarea Th, U, Pu de PF mai nobile adică de compuși mult mai instabili: Ru, Rh, Pd, Te, Mo se face prin oxidarea combustibilului nuclear cînd PF amintite rămîn neoxidate. Astfel o oxidare efectuată cu atenție poate elimina o serie de PF prezente, ca impurități radioactive.

Un alt proces interesant aplicat frecvent în astfel de separări este legat de formarea unei zguri ca fază distinctă pe suprafața unui metal topit respectiv separarea PF de combustibilul nuclear. Zgurile care se formează sînt oxizi, silicați, carburi etc. Procesul de formare al unei zguri rezultă în urma oxidării PF de către oxigenul dizolvat sau al reacției cu carbonul care aproape întotdeauna este prezent formînd astfel o scoarță care flotează. Aceasta este autozgurificarea. În eventualitatea că PF se află în exces atunci nu pot fi îndepărtate prin autozgurificare,

dar prezența unui oxid ca a doua fază duce la reacția dorită. Acest oxid poate aparține chiar uraniului sau reacția poate avea loc cu carbonul creuzetului de grafit. Ultimul proces este mai lent deoarece necesită difuzia componentelor în masa metalului topit. Uraniul topit în creuzete de grafit va conține carbon cca 500 ppm care va reacționa cu PF rezultînd carburi. Carbura de uraniu este mai puțin stabilă decît carburile Zr și PR (PF care predomină) la diluția amintită activitatea termodinamică a carbonului este redusă astfel că se cere un timp mai îndelungat de formare a zgurii. Separarea completă a PF chiar cele mai reactive, nu este posibilă dar vor fi îndepărtate în mare parte conform energiilor libere. Produsele de fisiune flotează ca o scoarță la suprafață (zguri) fapt ușor demonstrabil prin autoradiografiere. Analiza riguroasă a acestei zguri arată că Pu nu se află aici. Prezența unui oxidant asigură o mai bună decontaminare însă într-un timp mai îndelungat. În procesul de zgurificare discutat se vor elimina prin volatilizare și o serie de alte PF fie gaze fie componente volatile. Introducerea unui exces de carbon va duce la eliminarea aproape totală a Zr.

În procesele care folosesc halogenuri în masa metalului topit se poate ca aceasta să reacționeze cu o componentă ca de ex. Pu și pe această cale se poate separa. Extracția Pu din U care se află ca UF_4 fiind prezent și U metal duce la UF_3 cu un punct de topire înalt necesitînd un adaus de BaF_2 care coboară temperatura topiturii în care va trece Pu. Procesul decurge după reacția:

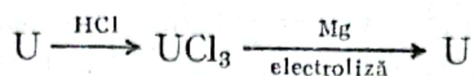


$$Pu(\text{în } U) + UF_3(BaF_2) \rightleftharpoons PuF_3(BaF_2) + U \qquad (69)$$

Plutoniul este extras din metal în halogenuri în sistemul UF_3—BaF_2 dar este mai avantajos să se lucreze cu $BaCl_2$ ținînd seama de punctul de topire mai scăzut și o solubilitate rapidă în apă fapt de care se va ține cont în procesele ulterioare. Aplicarea procedeului în trepte duce la un randament mărit și desigur cantitatea de săruri va fi micșorată comparabil cu o singură etapă și cantitate mai mare de săruri. Astfel ajungem la extracția lichid-lichid deja discutată chiar la metale topite.

Produsele de fisiune sînt și ele extrase în amestecul de săruri topite iar cele mai reactive ca Ce și Cs sînt complet eliminate în timp ce Ru mai nobil rămîne în metal. Reacția Pu cu halogenura de Ba este caracterizată printr-o energie liberă pozitivă deci se pare că nu ar avea loc. Plutoniul în uraniul natural iradiat în reactor nu poate depăși practic 0,72% iar la extracție raportul PuX_3 în halogenură față de Pu în metal are o valoare care confirmă existența procesului. Atît timp cît combustibilul nuclear se află în stare lichidă eliminarea PF mai nobile nu este posibilă nici prin oxidare nici prin tratare cu halogen. Dar este posibilă oxidarea (halogenarea) totală a combustibilului topit cînd PF rămîn neafectate. În continuare combustibilul se poate reduce din nou la metal. În prima etapă se elimină deci PF prin trecerea metalului în

halogenură iar în continuare are loc din nou reducerea la metal. Cele două etape pot fi redate mai jos:



$$U \xrightarrow{HCl} UCl_3 \xrightarrow[\text{electroliză}]{Mg} U$$

O alternativă a reducerii în a doua etapă poate fi un proces electrolitic. În locul HCl se pot folosi $PbCl_2$, $BiCl_3$ etc. adică o altă clorură care în condițiile de temperatură la care se lucrează se reduce ușor de către uraniu metal. Prin clorurare se elimină cea mai mare parte din PF dar decontaminarea nu este completă, căci clorurarea nu este în toate cazurile totală. În procesul reducerii are loc o decontaminare avansată de metalele alcalino pămîntoase dar mai redusă pentru PR.

În cazul cînd uraniul sub forma de combustibil nuclear se află sub formă de aliaje (Al, Mo) atunci procesul este dependent de fiecare variantă.

Electroliza UCl_3 (10% KCl) se efectuează la 900°C în atmosferă de argon folosind ca anod uraniu iradiat iar catod o bară de Mo. Decontaminări bune se obțin pentru Cs, Sr iar mare parte dintre PF nobile se comportă la fel ca elementele nobile care se depun ca nămoluri anodice la rafinarea în soluție apoasă a unui metal.

Toate aceste procese au loc într-o aparatură specială și se efectuează de la distanță ținînd seama de radioactivitățile mari care intervin. Pe de altă parte temperaturile mari ca și coroziunea mediului joacă un rol important. Uraniul topit este extrem de coroziv și pentru acest motiv s-au folosit creuzete construite din oxizi refractari ca BeO, CaO, ThO_2 etc. Aceste materiale nu au o viață prea lungă deoarece nu rezistă la șocul termic. Grafitul se pare că este mai potrivit dar și în acest caz este necesară o protecție interioară formată dintr-un strat de oxizi. Prezența unor metale topite ar putea exclude chiar grafitul. Tantalul a fost de asemenea folosit ca atare sau sub formă de aliaje.

În procesele de „rafinare" în topitură parte din PF sînt eliminate fie ca gaze fie prin volatilizare. Alte elemente radioactive prezente ca cele alcalino-pămîntoase ca și PR care sînt electropozitive sînt oxidate cu ușurință. Combustibilul metalic se poate apoi turna în forme și reintroduce în reactor (aliaje). Într-un astfel de proces unele elemente ca: Ru, Zr, Mo, Nb, metalele nobile nu sînt eliminate însă ele nu interferează cu calitatea combustibilului. Înainte de topire mantaua protectoare din oțel inoxidabil este eliminată. Procesul topirii este condus la 1400°C. Produsele de fisiune electropozitive menționate mai sus reacționează cu creuzetul de ZrO_2 formînd oxizi care se depun. Gazele nobile eliberate din topitură sînt adsorbite pe cărbune activ și depozitate un timp pentru a profita de dezintegrarea unora din ele după care sînt desorbite și eliminate treptat. Acest procedeu este aplicabil nu numai la combustibilul pe bază de uraniu îmbogățit dar și pentru cel de plutoniu unde însă la concentrații mari pot exista pierderi. Prin introducerea

$MgCl_2$ sau $PuCl_3$ ca oxidanţi are loc o trecere a Pu în locul oxizilor de PF existente ca atare. Procedeele descrise se pot aplica la aliaje metalice de combustibil nuclear utilizabil pentru reactorii rapizi. Procesele chimice se pot asocia cu cele de extracţie.

De la procesul de rafinare amintit rămîne un reziduu care conţine diverşi oxizi şi chiar uraniu. Reziduul respectiv este oxidat în stare lichidă cu un amestec O_2+Ar la 700°C cînd rezultă oxizi de uraniu şi PF care apoi sînt trecuţi la un proces de extracţie. Extractantul constă dintr-un aliaj Mg—Zn iar faza de săruri topite din $MgCl_2—CaCl_2—CaF_2$. Produsele de fisiune metale nobile sînt extrase şi reduse în Zn topit iar faza obţinută se separă. Oxizii de uraniu se reduc cu topitură Zn—Mg cînd uraniul produs este extras în faza acestui aliaj. În continuare faza Zn—Mg—U este răcită la 525°C cînd U precipită ca un compus intermetalic cu Zn. Faza fluidă de deasupra se separă iar compusul format din U şi Zn este convertit cu Mg la U metal care apoi la 400°C se separă. Produsele de fisiune rămîn în faza lichidă, Zr în aliajul Mg—Zn ca şi PR şi alte elemente. După separare, U metal se dizolvă în aliaj Mg—Zn la 800°C iar aliajul format din cei doi solvenţi se distilă rămînînd U metal.

Aplicarea acestor procedee este utilă la combustibilul epuizat puternic îmbogăţit rezultat din reactorii nucleari rapizi unde după purificarea pe cale uscată, urmele de elemente străine nu deranjează deoarece secţiunile eficace cu neutroni rapizi sînt mult mai reduse.

Un procedeu studiat la Argonne (USA) porneşte de la un combustibil nuclear protejat într-un metal rezistent care este tăiat în bucăţi mici şi dizolvat în Zn topit. Uraniul, Pu şi PF trec în faza lichidă (în special PR şi elementele alcalino-pămîntoase) cînd produsele volatile şi gazele nobile se elimină. Elementele dizolvate sînt apoi oxidate de către $ZnCl_2$ şi extrase în amestecuri de săruri topite ca: LiCl—NaCl—$MgCl_2$—$ZnCl_2$. În Zn topit vor rămîne metalele nobile şi metalele de protecţie din combustibilul iniţial (aliate). După separarea fazelor are loc extracţia U—Pu din topitura de săruri cu aliaj de Mg—Zn topit. Produsele de fisiune puternic electropozitive rămîn neextrase. Separarea U—Pu de solvent are loc prin distilare în vid. Separarea elementelor între ele are loc pornind de la valorile diferite ale lui D în aliajul Mg—Zn, de concentraţii variabile. În ultimul caz este necesar un tratament de extracţie în trepte, folosind principiul contracurentului. Procedeul amintit se referă la combustibil nuclear puternic îmbogăţit folosit în miezul reactorului care întreţine fisiunea cu neutroni rapizi. Prelucrarea combustibilului nuclear din manta *(blanket)* are ca scop de a recupera sau mai bine-zis de a concentra Pu obţinut prin captură neutronică în ^{238}U. Concentrarea se va face de la cca 1% la 40% Pu. Combustibilul astfel obţinut se va recicla, avînd concentraţia mare în Pu, în zona centrală de ardere.

În studiile experimentale efectuate la Argonne se dizolvă combustibilul în aliaje de Mg—Zn cînd numai Pu este solubilizat iar U precipită. În final Pu este recuperat prin distilarea aliajului Mg—Zn.

Separarea Th—U pornește de la solubilitatea mare a Th în Mg, lichid, în timp ce solubilitatea U este foarte redusă. Astfel Th conținînd ^{233}U se dizolvă la 800°C în Mg topit în timp ce U se depune. Topitura se separă prin răcire la 600°C cînd restul de U eventual dizolvat se depune și el. Separarea finală se face prin filtrare.

În alte studii efectuate la Hanford se ține seama de prezența combustibilului nuclear, atît material fisionabil cît și fertil, sub formă de oxizi. În procedeul destinat acestui tip de combustibil se folosesc ca solvenți cloruri topite. După îndepărtarea pe cale mecanică a structurii protectoare a combustibilului se face o oxidare a UO_2 cu aer la 450°C cînd se obține U_3O_8. Acest oxid sfărîmicios se dizolvă mai ușor, împreună cu PuO_2, în cloruri topite, rezultate prin introducerea $HCl + Cl_2$ anhidre. În mod obișnuit din reacție rezultă UCl_4, UCl_6, $PuCl_3$. În prezența Cl_2 se obțin UO_2Cl_2 și $PuCl_4$. Variind condițiile de lucru în topitură se poate depune UO_2 care este evacuat iar în final se separă un amestec îmbogățit în $UO_2 + PuO_2$. Atmosfera de lucru trebuie să fie lipsită de vapori de apă și aer iar reducerea uraniului metal din topitură se face electrolitic, condițiile de lucru putînd favoriza depunerea UO_2 într-o primă etapă și apoi a $UO_2 + PuO_2$.

Un procedeu similar este aplicabil combustibilului epuizat pe bază de $ThO_2—UO_2$ unde uraniul constă din ^{233}U.

Procedînd în acest mod se obțin oxizi de UO_2 și PuO_2 care pot îndeplini condițiile ca după sfărîmare să fie reintroduși sub forma de combustibil nuclear prealabil compactat prin vibrare.

O instalație privind aplicabilitatea proceselor pirometalurgice la scară mare s-a construit la Idaho (USA) lîngă reactorul EBR II. Toate celulele în care se fac operațiile sînt etanșe iar materialele folosite sînt riguros alese pentru a rezista la condițiile de lucru deosebit de grele, coroziune puternică, temperaturi ridicate, săruri și metale topite etc. Lucrările se efectuează din exterior prin dispozitive automate, manipulatoare, macarale controlate de la distanță. În acest fel se evită contaminarea mediului exterior și a personalului. Întreaga instalație ca și celulele de lucru sînt protejate prin ecrane care asigură o protecție contra radiațiilor nucleare cele mai dure ca și contra dozelor enorme care intervin. Ventilația asigură o atmosferă de lucru necontaminată iar eventualele scăpări sînt imediat semnalizate și stabilite.

S-a mai amintit în cadrul acestui capitol de un combustibil nuclear format din săruri topite destinat unui reactor breeder MSBR dar au existat lucrări experimentale privind folosirea pentru reactori rapizi a unui combustibil de tip metal topit. Dintre metalele topite s-au folosit aliaje eutectice de Pu—Fe, Co etc. Reactorul Lampre-1 a folosit un eutectic format din 90% Pu și 10% Fe avînd temperatura de topire

de 410°C. Dar se pot folosi și alte tipuri. Dezavantajul principal al sistemului propus constă în coroziunea puternică asupra materialelor structurale ca și eventualele depozite de produse și radioactivitatea mare care rezultă. După evacuarea din reactor combustibilul epuizat poate fi prelucrat prin una din metodele descrise în acest capitol.

BIBLIOGRAFIE

1. F. BUNUS, „Chimie nucleară", Editura Științifică, București, 1976
2. W. SEELMANN-EGGEBERT, G. PFENNIG, H. MÜNZEL, „Nuklidkarte", Der Bundesminister für Wissenschaftliche Forschung, Bonn, 1968
3. F. S. MARTIN, G. L. MILES, „Chemical Processing of Nuclear Fuels", Butterworths, London 1958
4. „IAEA-Nuclear Power and its Fuel Cycles", v 2, IAEA-Vienna 1977
5. J. J. HOWLAND Jr., M. CALVIN, *J. of Chem. Phys.*, **18,** 239 (1950)
6. J. M. CLEVELAND, „The Chemistry of Plutonium", Gordon and Breach, Science Publishers, New York, 1970
7. J. K. DAWSON, *J. Chem. Soc.*, **2705** (1952)
8. G. T. SEABORG, „Man Made Transuranium Elements", Prentice Hall, Englewood Cliffs, New York, 1963.
9. J. J. KATZ, G. T. SEABORG, „The Chemistry of the Actinide Elements", Methuen, London, 1957
10. J. R. FLANARY, *Proc. Conf. En. Atom. Geneva*, **9,** 528 (1955)
11. K. W. BAGNALL, „Lanthanides and Actinides", Butterworths, London, 1972
12. P. PASCAL, „Nouveau Traité de Chimie Minerale", XV, Masson, Paris, 1962
13. A. H. W. ATEN, „Actinide Reviews", I Elsevier, Amsterdam, 1968
14. H. A. C. McKAY, C. M. NICHOLLS, *Proc. Geneva Conf.*, **13,** 311 (1955)
15. R. O. R. BROOKS, *Euronuclear*, **212** (1964)
16. R. G. WYMER, L. D. FOSTER, *Proc. Geneva Conf.*, **13,** 311 (1955)
17. P. GOLDSCHMIDT, P. REGNAUT, T. PREVOT, *Proc. Geneva Conf.*, **9,** 492 (1955)
18. H. M. LEVI, Einführung in die Kernverfahrenstechnik, II, Hahn-Meitner Institut für Kernforschung, Berlin, 1973
19. GMELIN Handbuch der Anorganischen Chemie, Band 21, Transurane D2 Springer, Berlin 1975
20. F. BUNUȘ, *Radiochimica Acta*, **15,** 118 (1971)
21. F. R. BRUCE, J. M. FLETCHER, H. H. HYMAN, *Process Chem., Prog. Nucl. En. Ser.* III 2, Pergamon Press, New York, 1958
22. A. BATHELLIER, A. GRIENEISEN, L. PLESSY, *Energie Nucléaire*, **10,** 186, (1968)
23. S. J. LYLE, *Analytical Science*, **3,** (1973)
24. W. E. KEDER, J. C. SHEPPARD, A. S. WILSON, *J. of Inorg. and Nuclear Chemistry*, **12,** 327 (1960)
25. H. B. LUDWIG, E. LOPEZ-MENCHERO, J. Van GEEL, *Atompraxis*, **12,** 36 (1966)
26. L. KUCA, *Collect. Czech. Chem. Com.*, **32,** 298 (1967)
27. E. S. GUREEV, V. N. KOSYAKOV, G. N. YAKOVLEV, *Soviet. Radiochem.*, **6,** 639 (1964)
28. H. M. N. H. IRVING, D. N. EDGINGTON, *J. of Inorg. and Nuclear Chemistry*, **20,** 314 (1961)
29. J. G. CUNINGHAME, G. L. MILES, *J. of Inorg. and Nuclear Chemistry*, **3,** 54 (1956)

30. J. G. CUNINGHAME, G. L. MILES, *J. Appl. Chem.*, **7**, 72 (1957)
31. F. NELSON, D. C. MICHELSON, J. H. HOLLOWAY, *J. Cromatogr.*, **14**, 258 (1964)
32. M. LEFORT, *Bull. Soc. Chim. France*, **616** (1962)
33. E. P. HORWITZ, *J. of Inorg. and Nuclear Chemistry*, **28**, 1469 (1966)
34. S. G. THOMPSON, G. T. SEABORG, *Prog. in Nucl. En., Ser. III*, **1**, 1956
35. S. LAWROSKI, *Chem. Eng. Prog.*, **51**, 462 (1955)
36. T. S. SOINE, USAEC Rept. RL-SEP-244-1965
37. R. D. BAKER, W. J. MARAMAN, W. D. WILKINSON, Extractive and Physical Metalurgy of Plutonium and its alloys, Interscience, New York, 1960
38. J. V. HOLDER, *Radiochimica Acta*, **25**, 171 (1978)
39. J. T. BELL, L. M. TOTH, *Radiochimica Acta*, **25**, 225 (1978)
40. W. L. LENNEMANN, *Int. Atom. Energy Ageny Bull.*, **21**, 2 (1979)
41. J. R. GROVER, *Int. Atom. Energy Agency Bull.*, **20**, 23 (1978)
42. E. K. DUKES, *J. American Chem. Soc.*, **83**, 9 (1960)
43. S. W. RABIDEAU, *J. American Chem. Soc.*, **78**, 2705 (1956)
44. A. S. GOSH MAZUMDAR, K. P. R. PISHARODY, R. N. SINGH, *J. of Inorg. and Nucl. Chemistry*, **24**, 1617 (1962)
45. J. M. CLEVELAND, *Inorg. Chem.*, **6**, 1302 (1967)
46. S. W. RABIDEAU, R. J. KLINE, *J. of Inorg. and Nuclear Chemistry*, **14**, 91 (1960)
47. S. W. RABIDEAU, B. J. MASTERS, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1256 (1961)
48. M. WARD, G. A. WELCH, *J. of Inorg. and Nuclear Chemistry*, **2**, 395 (1956)
49. I. GRENTHE, B. NOREN, *Acta Chem. Scand.*, **14**, 2216 (1960)
50. V. B. SHEVCHENCO, V. G. TIMOSHEV, A. A. VOLKOVA, Sovet. *J. At. Energ.*, **6**, 293, (1959)
51. J. L. RYAN, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1099 (1961)
52. A. A. LIPOVSKII, N. B. CHERNYAVSKAYA, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **4**, 1023 (1959)
53. R. E. CONNICK, W. H. McVEY, *J. American Chem. Soc.*, **71**, 1534 (1949)
54. A. I. MOSKVIN, A. D. GELMAN, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **3**, 198 (1958)
55. A. I. MOSKVIN, L. M. ZAITSEV, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **3**, 47, (1958)
56. L. MAGON, A. CASSOL, R. PORTANOVA, *Inorg. Chem. Acta*, **2**, 285 (1968)
57. A. I. MOSKVIN, V. P. ZAITSEVA, A. D. GELMAN, *Sov. Radiochem.*, **6**, 206 (1964)
58. V. V. FOMIN, S. P. VOROBIEV, M. A. ANDREEVA, *Sov. J. At. En.*, **4**, 63 (1958)
59. J. C. SULLIVAN, J. C. HINDMAN, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1332 (1959)
60. S. W. RABIDEAU, J. F, LEMONS, *J. American Chem. Soc.*, **73**, 2895 (1951)
61. A. I. MOSKVIN, V. P. ZAITSEVA, *Radiochimiya*, **4**, 73 (1962)
62. J. K. FOREMAN, T. D. SMITH, *J. Chem. Soc.*, **2**. 1752, (1957)
63. A. LIPOVSKII, N. B. CHEMIAVSCAYA, *Zh. Neorg. Him.*, **4**, 2244 (1959)
64. I. F. ALENCHIKOVA, L. L. ZAITSEVA, L. V. LIPIS, V. V. FOMIN, N. T. CHEBOTAREV, *Proc. Geneva Conf.*, **28**, 309 (1958)
65. G. A. BURNEY, F. W. TOBER, *Ind Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **4**, **28** (1965)
66. GMELIN Handbuch Der Anorganischen Chemie, Transurane, 20 D 1 Springer, Berlin, (1975)
67. J. K. DAWSON, R. M. ELLIOT, R. HURST, A. E. TRUSWELL, *J. Chem. Soc.*, **558** (1954)
68. D. A. ORTH, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 2, **121**, (1963)
69. M. J STEINDLER, D. V. STEIDL, R. K. STEUNENBERG, *Nucl. Sci. Eng.*, **6**, 333 (1959)
70. E. K. STORMS, „The Refractory Carbides", 2, Academic Press, New York, (1967)
71. S. LAWROSKI, L. BURRIS, „Atomic Energy Review v 23," (1964) IAEA-Vienna.
72. O. L. KELLER, *Radiochimica Acta*, **25**, 211 (1978)
73. Int. Symposium, Fuel and Fuel Elements for Fast Reactors, IAEA, v 2 Brussels 1974
74. Int. Symposium, on Plutonium Fuel Technology-Nuclear Metallurgy, v. 13, Scotsdale Arizona 1967
75. R. BENTZ, *J. Phys. Chem.*, **65**, 81 (1961)

76. D. M. GRUEN, R. L. McBETH, J. KOOI, W. T. KARNALL, *Ann, NY Acad. Sci.*, 79, 941, (1960)
77. C. J. BARTON, R. A. STREHLOW, *J. of Inorg. and Nuclear Chemistry*, **18**, 143 (1961)
78. M. LEFORT, „Nuclear Chemistry", Van Nostrand, London, 1968
79. L. YAFFE, „Nuclear Chemistry", Acad. Press. New York, 1968
80. C. KELLER, „The Chemistry of Transuranium Elements", Verlag Chemie, Berlin, 1971
81. J. F. FLAGG, „Chemical Reprocessing of Reactor Fuels", Acad. Press, New York, 1961
82. H. BAIRIOT, P. DERAMAIX, de WAEGH, F. MOTTE, *Practical Experience of Pu Recycle in LWR's, NUCLEX, 72*, 5 (1972)
83. V. A. MOROZOV, *Int. Atomic Energy Agency Bull.*, 21, 17 (1979)
84. Techniques for Solidification of High Level Wastes, Technical Reports Series 176, IAEA, 1977
85. I. MAXIM, „Materiale nucleare", Editura Academiei, Bucureşti, 1969.

Capitolul 8

AMERICIU

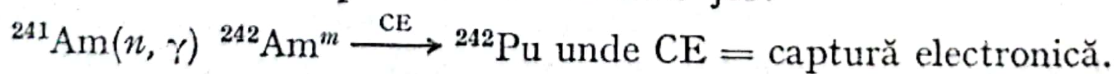
Seaborg, Ghiorso, James şi Morgan au identificat în 1944 un izotop al Am în urma iradierii cu neutroni a ^{239}Pu. Acest element se poate obţine în reactorul nuclear în cantităţi de sute de grame sau chiar mai mult. În reactorul nuclear prin capturi succesive de neutroni se poate ajunge pornind de la ^{239}Pu la ^{241}Pu care apoi fiind un β^- emiţător prin dezintegrare radioactivă trece în ^{241}Am. În fig. 8.1. sînt redate cîteva reacţii nucleare posibile pornind de la plutoniu din care apoi rezultă izotopi ai Pu, Am, Cm.

8.1. PROPRIETĂŢI NUCLEARE

Americiu element nu se găseşte în natură şi deci el este produs numai pe cale artificială în diverse reacţii nucleare din care rezultă izotopii săi. Toţi izotopii săi sînt instabili faţă de dezintegrarea radioactivă α, β şi γ. Fisiunea spontană ca mod de dezintegrare este cunoscută la izotopii cu masele: 238, 240, 242 şi 244. Printre celelalte moduri de dezintegrare se mai cunosc: electronii de conversie, raze X, captură electronică etc.

Poate cel mai des întîlnit izotop al Am este ^{241}Am care este caracterizat printr-un $T_{1/2} = 433$ a şi emite $7 \cdot 10^{12}$ particule α per minut şi gram. Ţinînd seama de acest lucru manipularea izotopului menţionat se face cu multă precauţie pentru a se evita inhalarea lui de către personalul de cercetare. Lucrările experimentale cu izotopii de acest fel se fac în boxe special amenajate şi ecranate închise etanş.

Un alt izotop al Am este ^{243}Am produs în reactorul nuclear prin bombardarea ^{242}Pu cu neutroni. Acesta din urmă rezultă din reacţia nucleară cu ^{241}Am după schema de mai jos:



$$^{241}Am(n, \gamma)\ ^{242}Am^{m} \xrightarrow{CE} {}^{242}Pu$$ unde CE = captură electronică.

Precursorul ^{241}Am este ^{241}Pu care are un $T_{1/2} = 14$ a astfel că soluţiile conţinînd ^{241}Pu sînt lăsate un timp îndelungat cînd prin dezintegrare β^- se va acumula ^{241}Am. Separarea ulterioară a unor cantităţi

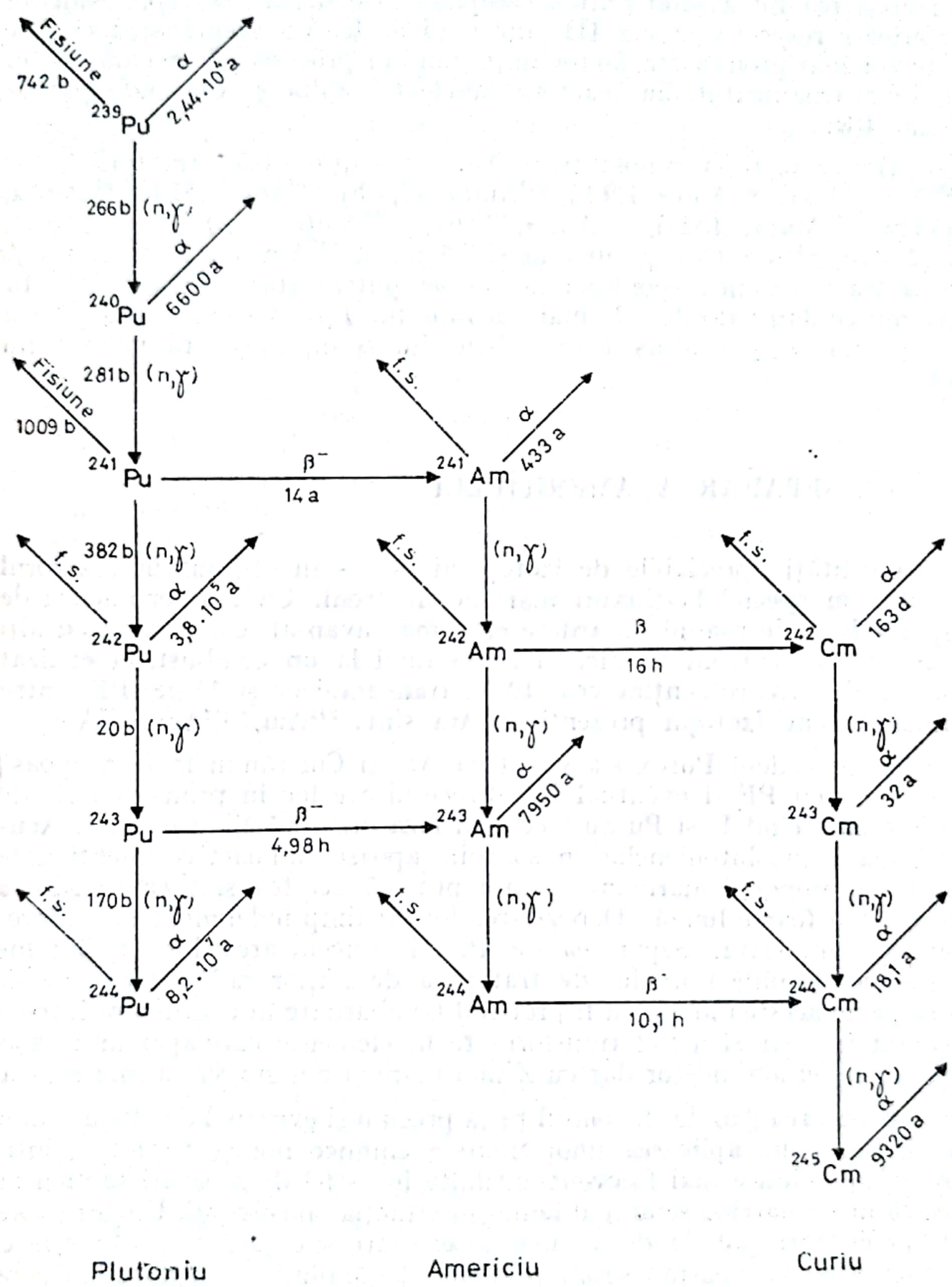


Fig. 8.1. Reacţiile nucleare ale plutoniului în reactor.

mici de Am de masa mare a Pu se face prin diverse procedee dar se ține seama de faptul că la actinidele superioare, inclusiv Am, odată cu creșterea lui Z, stabilitatea compușilor se deplasează spre valențe inferioare respectiv starea III. Începînd de la Am asemănarea cu PR este tot mai pronunțată factor important în procesele de separare căci în bombardamentul din reactorul nuclear rezultă și PF unde predomină PR.

Dintre izotopii cunoscuți ai Am se menționează următorii: ^{237}Am(α, 1,3h), ^{238}Am(α, 1,9 h), ^{239}Am(α, 12,1 h), ^{240}Am(α, 51 h), ^{241}Am(α, 433 a), ^{242}Am(α, 152a), ^{243}Am(α, 7950a), ^{244}Am(fs, β^-, 10h), ^{245}Am(β^-, γ, 2,05h), ^{246}Am^m(β^-, γ, 40 min și 25 min), ^{247}Am(β^-, 24min). Cu *fs* se notează fisiunea spontană iar cu *m* putere stare metastabilă. În general se dau valorile cele mai mari ale lui $T_{1/2}$. Astfel în cazul ^{238}Am există un $T_{1/2} = 60$ μs caracteristic lui *fs* însă această valoare nu s-a dat.

8.2. SEPARAREA AMERICIULUI

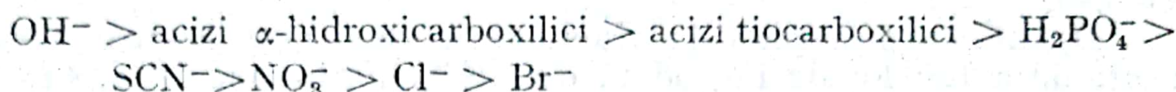
Cantități apreciabile de izotopi ai Am s-au obținut în reactorul nuclear în special la fluxuri mari de neutroni. Un reactor nuclear de tip LWR unde gradul de ardere este mai avansat comparabil cu alți reactori cu neutroni termici duce în final la un combustibil epuizat care la descărcare conține cca 10 kg transuraniene și 35 *kg* PF. Între transuraniene izotopii prezenți ai Am sînt: ^{241}Am, ^{242}Am, ^{243}Am.

În procedeul Purex s-a văzut că Am și Cm rămîn în faza apoasă împreună cu PF și eventual Np. Procesul are loc în prima baterie de extractoare cînd U și Pu au trecut în faza organică fiind extrase. Acumularea transplutonienelor în soluțiile apoase radioactive menționate prezintă proporții alarmante prin faptul că acestea sînt emițătoare α cu o viață foarte lungă. Depozitarea lor un timp îndelungat este o problemă complicată. Separarea de PF și concentrarea lor se impune deoarece simplifică modul de tratare a deșeurilor radioactive. Pe de altă parte acestea ar putea fi probabil bombardate în continuare într-un reactor nuclear și astfel transformate în elemente care aparțin de asemenea seriei actinidelor dar cu Z mai mare și desigur viață mai scurtă.

Separarea Am de elementul țintă precum și eventual de alte actinide și PF impune aplicarea unor metode chimice noi și eficace. Dintre metodele chimice mai frecvent întîlnite în astfel de separări se menționează următoarele: schimbul ionic și extracția cu solvenți. Unele metode de precipitare pot da de asemenea rezultate satisfăcătoare. În cele ce urmează se va insista asupra primelor două fiind pe departe cele mai frecvent aplicate și totodată și eficace.

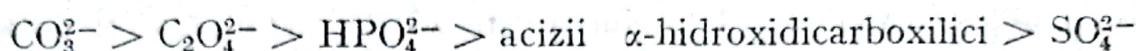
Schimbul ionic

Interacţiunea între un element trivalent al seriei actinidelor şi un ligand monovalent respectă următoarea tendinţă:



$$OH^- > \text{acizi } \alpha\text{-hidroxicarboxilici} > \text{acizi tiocarboxilici} > H_2PO_4^- > SCN^- > NO_3^- > Cl^- > Br^-$$

iar pentru liganzii divalenţi tendinţa la complexare este dată de:



$$CO_3^{2-} > C_2O_4^{2-} > HPO_4^{2-} > \text{acizii } \alpha\text{-hidroxidicarboxilici} > SO_4^{2-}$$

Această comportare explică larga utilizare a acizilor carboxilici la efectuarea separării actinidelor, prin schimb ionic.

Asemănarea dintre Am III şi PR trivalente a dus la concluzia că este posibilă aplicarea unor metode chimice comune de separare. În Capitolul 1 s-a arătat că prin folosirea unei răşini cationice tip Dowex 50 iar eluent, citratul, lactatul sau α-hidroxiizobutiratul de amoniu este posibilă separarea actinidelor trivalente între ele pornind de la principiul aplicat de Spedding la PR. În acest caz capacitatea de complexare diferă datorită faptului că orbitalii 5*f* ca dealtfel şi 4*f*, la lantanide, sînt accesibili pentru legătura chimică. Orbitalii 5*f* sînt totuşi mai accesibili complexării decît cei 4*f* deci actinidele formează mai uşor legături chimice decît lantanidele.

În Capitolul I s-a descris comportarea actinidelor la eluţia efectuată pe o coloană cu schimbător cationic. În vederea separării actinidelor trivalente sînt aplicate în general două metode cromatografice: prin developare şi deplasare de bandă. Prima metodă se foloseşte în cazul separărilor la scară trasoare deci şi la actinide trivalente. În acest scop proba se absoarbe la vîrful coloanei cu schimbător după care se spală şi apoi se introduce eluentul cu un debit riguros controlat. Eluantul realizează separarea elementelor seriei în benzi care se lărgesc pe măsură ce avansează. În procesul complexării prin chelare *p*H-ul joacă un rol important, factorul de separare creşte cu mărirea lui. Concentraţia ionilor metalului trivalent M^{3+} în prezenţa ligandului este mică şi de aici apare deci tendinţa mărită la complexare.

În cromatografia cu deplasare de bandă se pot separa macrocantităţi de element. Iniţial proba se introduce la vîrful coloanei iar răşina se află în formă ionică. Eluţia cu un agent de chelare la un *p*H ridicat face ca să scadă mult constanta de distribuţie K_d. Valoarea K_d este mai mică decît cea corespunzătoare ionului bazei cu care s-a făcut neutralizarea şi astfel banda va fi netă. Eluentul ajunge la ionul absorbit, răşina aflîndu-se iniţial în forma H^+, şi formează un complex mai stabil decît cu elementul actinidelor şi-l eliberează. Banda odată developată îşi păstrează lungimea constantă. Stabilitatea complecşilor rezultaţi cu eluenţi chelatici (acizii hidroxicarboxilici) creşte odată cu *Z*. Separarea transplutonienelor trivalente se poate face cu citrat de amoniu pe Dowex

50 X 12 400 la 87°C și $pH = 3,5$. Acidul lactic este și mai eficace separînd net Am de Cm și de alte elemente. Factorii de separare relativ la Cm pentru lactat de amoniu 1 M și rășină sînt: Am 1,27; Cm 1,00; Bk 0,55; Cf 0,40.

Deoarece Am rezultă în reactorul nuclear prin bombardarea cu neutronii a țintelor de Pu, odată cu alte transplutoniene ca: Cm, Bk, Cf, etc. este normal ca să se pună mereu problema separării acestora. Tartratul de amoniu permite o separare netă între Am și Cm. Pînă în prezent se pare că cel mai bun eluent este α-hidroxiizobutiratul de amoniu. Cu ajutorul aceluiași tip de rășină cationică, lucrînd la 0,4 M concentrație eluent și la un $pH = 3,8-4,8$ se obțin următorii factori de separare în raport cu Cm: Am 1,45; Cm 1,00, Bk 0,45; Cf 0,20; Es 0,13; Fm 0,07. Aceste valori sînt cele mai bune dacă ne referim și la restul eluenților din aceeași clasă. Temperatura mărește întotdeauna factorul de separare îmbunătățind coeficientul de difuzie.

Dintre acizii aminopolicarboxilici cel mai eficace pare a fi EDTA care este folosit mai ales în cazul separării actinidelor grele, sau la separarea lantanidelor de actinide per grup. Deoarece raza ionică este factorul care dictează separarea pe coloană, în eventualitatea că sînt prezente cele două grupe, atunci o parte dintre PR se pot suprapune peste unele actinide ca urmare a razelor ionice asemănătoare. În acest caz intervine un alt mod de separare bazat pe faptul că actinidele trivalente sînt mult mai puternic complexate decît lantanidele în mediu de HCl concentrat. Dacă cele două grupe de elemente sînt absorbite pe o coloană cu rășină cationică, eluția cu HCl concentrat va îndepărta în primul rînd actinidele și numai la urmă lantanidele. Actinidele trivalente pot fi reținute pe rășină cationică din soluții de: HCl, $HClO_4$, HNO_3 iar cu HF formează complecși puternici deoarece HF este un acid slab. Așadar K_d scade mult din acest mediu iar speciile AmF_2^+ și CmF_2^+ sînt mult mai slab absorbite decît speciile Am^{3+} și Cm^{3+}. În mediu de HCl s-a văzut că actinidele formează clorocomplecși mult mai stabili decît lantanidele, comportare deja amintită la separarea per grup. Începînd de la Cm odată cu creșterea lui Z, valoarea lui K_d este mai mică în mediu de HCl concentrat așadar puterea de complexare va fi mai mare. Separarea actinidelor între ele în mediu clorhidric-etanol, pe rășină cationică, deși posibilă prezintă dificultăți legate de factorii de separare mici.

Rășinile anionice rețin la rîndul lor actinidele sub forma unor specii complexe purtînd sarcină electrică negativă. Actinidele trivalente formează destul de greu specii complexe și numai în medii foarte concentrate. Folosirea HCl de concentrație 13 M sau mai frecvent LiCl 10 M sau amestec HCl + LiCl au dat rezultate mai bune. În mediu de LiCl valoarea lui K_d crește cu Z, iar comparativ:

$$K_{d(\text{actinide})} \gg K_{d(\text{lantanide})}$$

astfel că separarea actinidelor de lantanide per grup se face cu ușurință. Revenind la proveniența transplutonienelor obținute prin bombarda-

ment neutronic al țintelor de Pu în reactorul nuclear, odată cu acestea rezultă cu o probabilitate stabilită și fisiunea țintei respectiv PF în care predomină PR.

Variind concentrația LiCl între 8—13 M, în prezența 0,1 M HCl la temperaturi mai mari decît a mediului ambiant se pot efectua separări între Am-Cf, Cm-Bk, Am-Cm. Procedeul este aplicabil la scară macro. Rășina anionică este în general de tip Dowex 1. Eficacitatea separării crește dacă eluentul conține 20% etanol saturat în HCl.

Actinidele tetravalente au valori ale lui K_d mai mari în prezența etanolului saturat cu HCl. Astfel Pu IV în mediu de 5 M HCl și 0,7% metanol este caracterizat prin $K_d = 12$ în timp ce la 37% metanol devine 990. Valoarea lui K_d crește odată cu concentrația Cl^- din amestecul de HCl + LiCl.

În mediu azotic fiind prezenți azotați ca: $Al(NO_3)_3$, $LiNO_3$ valorile lui K_d pentru Am III depășesc 200 astfel că este posibilă separarea de Cm pe Dowex 1 X 8. În mediu cu aciditate redusă la concentrații în $LiNO_3$ cuprinse între 3—10 M folosind rășina anionică amintită se pot separa elementele următoare: Pu III, Am III, Cm III și Cf III. Prezența etanolului sau a altor solvenți măresc mult eficacitatea separării următoarelor actinide: Am III, Cm III și Cf III.

Schimbătorii de ioni anorganici au fost folosiți cu rezultate bune la separarea actinidelor trivalente Am, Cm, Cf. Se știe că acești schimbători rezistă mult mai bine în cîmpul puternic de radiații nucleare emis de actinide, degradarea lor este minimă comparabil cu rășinile organice de polimerizare sau condensare care se degradează rapid cu liberare de gaze. Aceste fenomene sînt foarte dăunătoare în procesul de schimb ionic. Astfel lucrînd în mediu azotic folosind ca schimbător anorganic fosfatul de zirconiu, ordinea eluției este în general inversă celei întîlnite la schimbătorii cationici organici. Studiile s-au efectuat cu reactivii de chelare deja întîlniți însă unii dintre ei dizolvă schimbătorul sau sînt ineficienți la eluare (lactat, hidroxiizobutirat). Wolframatul de zirconiu se comportă ca un schimbător anionic care reține Am și Cm. În prezent s-au obținut schimbători de ioni anorganici eficienți și care posedă capacități de schimb bune aceasta pentru marele avantaj care-l prezintă și care a fost deja menționat de a rezista la radiații.

Extractanții organici lichizi

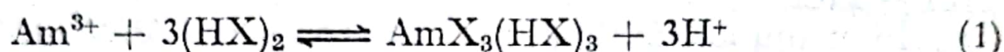
Cea de a doua metodă folosită mult în separările actinidelor între ele sau de alte elemente este extracția cu solvenți organici. Dintre extractanții organici ca și în cazurile precedente, s-au impus și aici compușii organofosforici adică esterii neutri sau acizi. Extractantul organic este în general diluat într-o hidrocarbură lichidă și uneori influențează extracția.

Tri-*n*-butilfosfatul, extractant neutru deja întîlnit des în procese de separare, s-a folosit la separări din mediu azotic a: Pu III, Am III,

Cm III, Bk III, Cf III şi Es III. Determinările efectuate au stabilit că în condiţiile de lucru coeficienţii de distribuţie respectă următoarea ordine: D_{Cf}, $D_{Es} > D_{Bk} > D_{Cm} > D_{Am}$.

Studiile efectuate privind distribuţia Am III în TBPO pur sau diluat la concentraţie de 1 M în benzen a dus la o valoare a lui $D = 80$.

Esterii organofosforici acizi cu comportare cationică se pare că sînt cei mai buni extractanţi care realizează prin diverse artificii separări nete între elementele seriei. Astfel Am III este extras din mediu de $HClO_4$ de către esterul HDEHP în toluen indicîndu-se o dependenţă liniară log-log cu panta —3 funcţie de concentraţia de ioni $[H^+]$ şi + 3 de cea a extractantului. Din aceste date se deduce imediat că are loc un mecanism de schimb ionic (cationic):



$$Am^{3+} + 3(HX)_2 \rightleftharpoons AmX_3(HX)_3 + 3H^+ \tag{1}$$

Separarea PR de actinide se poate face cu acelaşi extractant HDEHP-diluent dietilbenzen, prin procedeul Talspeak care extrage în faza organică PR. Actinidele la rîndul lor sînt reţinute în faza apoasă în care se află acizii carboxilici deja întîlniţi în acest capitol. Aceşti acizi ca şi cei aminopoliacetici complexează puternic elementele seriei actinidelor şi deci le menţine în faza apoasă. Transuranele ce urmează a fi supuse separării prin acest procedeu sînt menţinute la starea de valenţă III.

Cu ajutorul acidului 2-etilhexilbenzenfosfonic diluat în dietilbenzen, sînt extrase următoarele actinide: Bk, Cf, Es, Fm iar Am şi Cm rămîn în faza apoasă clorhidrică.

Extractantul cel mai folosit din această clasă este totuşi HDEHP iar procedeul de separare poartă diverse denumiri: Dapex realizează separarea actinidelor de alţi ioni, Hepex — separare Cf de Am şi Cm, Cleanex — extracţia actinidelor şi PR în mediu azotic.

Am III se poate separa din mediu de HNO_3 cu acelaşi extractant.

O metodă mult mai eficace care realizează separări nete între diverse elemente ale seriei actinidelor este cromatografia de extracţie. Aceasta este similară cu schimbul ionic întîlnit la răşini depuse pe coloană. În cromatografia de extracţie un extractant organic este depus pe un suport. Pentru aplicarea acestei metode se foloseşte frecvent HDEHP. În metoda cromatografiei de repartiţie se foloseşte ca suport celita, Kel F, etc. Pentru efectuarea lucrării celita hidrofobizată se tratează cu un volum cunoscut de HDEHP în un solvent volatil care apoi se evaporă iar suportul (granulaţie fină) îmbibat cu extractant este depus pe coloană. Celita se separă pe granulometrii căci IETT (înălţimea echivalentă a talerului teoretic) depinde de acest parametru. După Glueckauf IETT este dat de:

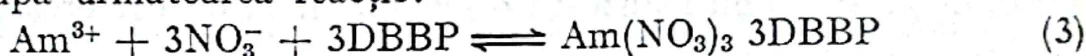
$$IETT = 8(V_{max}/\beta)^2 \tag{2}$$

β fiind lărgimea picului la eluţie, la înălţimea $1/e$ din înălţimea lui. V_{max} se determină după o relaţie în care se introduc date experimen-

tale. Horwitz reuşeşte o separare bună a actinidelor şi lantanidelor lucrînd în coloane sub presiune. Eluţia pe coloană se face cu un acid HCl, HNO_3 la o tărie ionică I = constantă. Pe această cale s-au separat Am III, Cm III, Bk III, Cf III, Es III, Fm III cu 0,36 M HNO_3. Valoarea lui D depinde de Z, astfel că eluţia are loc în ordinea lui Z iar rolul temperaturii este redus. În acest mod s-a mai separat Am de Cm şi Cf cu HDEHP 1 M în heptan depus pe pudră de teflon 6 şi eluînd cu 0,3 M şi 4 M HNO_3.

Folosirea extractanţilor organici la separarea actinidelor mai este avantajoasă prin faptul că se poate profita de extracţia în trepte (contracurent) ducînd astfel la componente pure şi totodată la o epuizare completă a fazei apoase iniţiale. Un mare avantaj al metodei este însăşi posibilitatea de a lucra de la distanţă şi a nu expune personalul de supraveghere la mediul radioactiv deosebit de nociv.

Un extractant monofuncţional întrebuinţat pe scară mare este esterul dibutil-butilfosfonat notat DBBP care are o comportare similară cu a TBP-ului. Mecanismul extracţiei Am III din mediu de acid azotic are loc după următoarea reacţie:



$$Am^{3+} + 3NO_3^- + 3DBBP \rightleftharpoons Am(NO_3)_3\ 3DBBP \qquad (3)$$

adică similar cu cel întîlnit la TBP însă extracţia este mai bună în primul caz. Procesul extracţiei cu DBBP decurge numai la acidităţi scăzute şi deci este recomandabilă introducerea unui azotat neutru ca $Al(NO_3)_3$. Deoarece procedeul se aplică la soluţii rezultate din extracţia cu metoda Purex care au o aciditate mare de cca 3 $MHNO_3$ este necesară o prealabilă neutralizare care în general se face cu NaOH. Acest lucru duce însă la o mare cantitate de săruri iar pe de altă parte neutralizarea este destul de dificilă comportare care în final se reflectă asupra extracţiei. Datorită asemănării dintre actinidele trivalente şi lantanidele trivalente acestea din urmă vor fi şi ele extrase de DBBP o complicaţie în plus în vederea separărilor. Introducerea unor agenţi complexanţi de tipul acizilor poliaminocarboxilici poate înlătura această dificultate similar cu procedeul Talspeak.

Revenind la procedeul Talspeak menţionat deja, separarea actinidelor de lantanide se face în varianta originală cu HDEHP într-o coloană sau baterii de extractoare în care se introduce o soluţie de spălare (scrub) de 1 M acid lactic şi 0,1 M acid dietilentriaminopentaacetic. În condiţiile de lucru de mai sus PR sînt extrase în faza organică în timp ce actinidele sînt menţinute în faza apoasă sub forma de complecşi cu acidul lactic ca şi cu cealaltă componentă. Din faza apoasă actinidele pot fi apoi precipitate ca oxalaţi. Într-o altă variantă după separarea actinidelor de PR, soluţia apoasă conţinînd actinidele este trecută la o altă baterie de extracţie cu o prealabilă ajustare a pH-ului la 1,5. Introducînd ca extractant 0,3 M HDEHP în n-dodecan şi o soluţie de spălare (scrub) de 1 M acid lactic + 0,05 M acid dietilentriaminopentaacetic dar la pH = 1,5 are loc extracţia Am şi Cm în faza organică. În final Am şi Cm sînt stripate din faza organică într-o coloană cu soluţie de 1 M HNO_3.

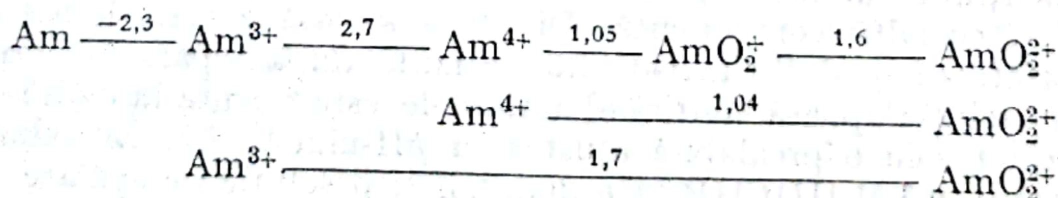
Într-o variantă japoneză se folosește ca extractant 30% DBBP în n-dodecan cu aceeași soluție de scrub dar care mai conține și $Al(NO_3)_3$. Procesul extracției are loc la un pH mai ridicat pentru motivele deja enunțate la DBBP.

În vederea separării actinidelor trivalente de PR s-au cercetat noi extractanți cum sînt esterii organofosforici bifuncționali de tip neutru. Aceștia pot să conțină grupe P = O, C = O sau ambele. Eficacitatea la extracție a compușilor organofosforici neutri bifuncționali este mai mare în mediu acid. Esterul di(2etilhexil)-dietilcarbamoil-metilfosfonatul notat prescurtat DEHDECMP, într-un diluant conținînd componente alifatice și aromatice de tip Kermac 627 și 470 B, extrage Am III dintr-o soluție puternic acidă astfel că la 4 M HNO_3, D este de cca 3 pentru 0,5 M DEHDECMP. Extracția Am III din mediu 6 M HNO_3 este dependentă de caracterul diluantului iar D crește cu scăderea conținutului de aromate și creșterea hidrocarburilor alifatice pînă la 85%. Acest extractant este foarte eficace la separarea Am III. În general extractanții de acest tip nu realizează o separare netă de PR prezente în PF.

8.3. COMPORTAREA AMERICIULUI ÎN SOLUȚIE

În seria actinidelor americiul este primul element în care starea stabilă de valență este trei. Totuși în cazul Am, în soluție apoasă se pot întîlni și stările de oxidare IV, V, VI. Dacă în starea trivalentă și tetravalentă ionii se află sub forma Am^{3+} și Am^{4+}, în starea pentavalentă și hexavalentă sînt prezente atît în soluție cît și în compușii solizi formele oxigenate AmO_2^+ și AmO_2^{2+}. Această comportare este similară cu a altor actinide ca U, Np, Pu. Stabilitatea stărilor superioare de oxidare scade odată cu creșterea lui Z ca și raza ionică. Contracția actinidelor este explicată de completarea păturii 5f. Ecranarea electronilor f este slabă și creșterea lui Z duce la mărirea sarcinii nucleare iar pătura f este micșorată. O situație similară apare în cazul elementelor de tranziție d. Consecința imediată va fi creșterea potențialului de ionizare iar începînd de la Am, stări superioare celei trivalente sînt rar întînite. Așadar asemănarea cu PR devine și mai pronunțată.

În schema de mai jos sînt redate (în V) potențialele de oxi-reducere între diverse stări de oxidare pentru soluții acide:



Din schema de mai sus se observă că oxidarea Am III la Am IV în soluție apoasă nu este posibilă, potențialul redox fiind 2,7 apa va fi oxidată prealabil.

Americiul din seria actinidelor este analogul europiului din seria lantanidelor dar în timp ce Eu III poate fi redus la Eu II nu același lucru este valabil pentru Am III. Configurația electronică a Am este jumătate completată pentru pătura $5f$ deci $5f^7$ iar pentru Eu situația este asemănătoare $4f^7$. Dar reducerea Am III la Am II nu a fost experimental stabilită, explicația fenomenului trebuie căutată în stabilitatea mai mare a stărilor superioare de oxidare în cazul actinidelor. În seria lantanidelor chiar elementul care precede Eu și anume Sm poate fi redus, mai dificil desigur, la Sm II.

Am III în soluție este starea cea mai stabilă iar ionii acestuia dau o tentă roz spre galben la concentrații mai mari. Spectrul de absorbție al Am III în soluție reamintește de cel al PR III în care liniile sînt foarte ascuțite dar în primul caz coeficienții de extincție sînt mai mari. Această comportare este de asemenea atribuită, ca și la PR, electronilor f care interacționează mai puternic cu mediul, efectul fiind desigur mai mare la $5f$ decît la $4f$. În medii diferite ca HCl, HNO_3, $HClO_4$ apar variații în spectru ca urmare a speciilor complexe eventual prezente.

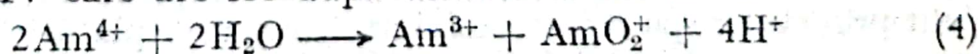
Am III se comportă foarte asemănător cu membrii trivalenți ai seriei așa cum s-a văzut la separarea lor prin schimb ionic (cationic) la extracția cu solvenți organici și apoi în mod similar formează fluoruri, hidroxizi, fosfați, oxalați insolubili. Din acest punct de vedere asemănarea este mare și cu PR.

Am III este oxidat de oxidanții puternici ca: ozon, persulfat, hipoclorit, în mediu de carbonat cînd precipită un carbonat complex al Am V. În mediu alcalin oxidarea cu ozon merge pînă la Am VI. Această comportare este specifică Am III astfel că celelalte actinide superioare cît și U, Np, Pu precum și lantanidele rămîn în soluție.

Am III este oxidat de $S_2O_8^{2-}$ în mediu de HNO_3 la Am VI dar reacția este lentă. Prezența ionilor de Ag^+ accelerează procesul.

Spectrofotometria indică existența speciilor complexe în cazul prezenței Am III și a ionilor Cl^-, NO_3^- etc., comportare similară de care s-a profitat la separarea elementului în prezența acidului citric, lactic, hidroxiizobutiric etc.

Am III este oxidat în mediu alcalin de H_2O_2 cînd $Am(OH)_3$ trece în $Am(OH)_4$. În mediu de HNO_3 este oxidat cu viteză redusă la Am VI iar Ag II în mediu percloric duce la aceeași stare de valență Am VI. În urma oxidării anodice a Am III în mediu de H_3PO_4 rezultă Am IV și Am VI. Concentrația acidului joacă un rol important în proces. În schimb Am IV este redus lent în mediu de 12 M H_3PO_4 la Am III. Urmărind schema potențialelor redox se poate deduce că Am IV este instabil. Prin dizolvarea $Am(OH)_4$ în acizi s-a putut studia procesul disproporționării Am IV care are loc după următorul mecanism:



$$2Am^{4+} + 2H_2O \longrightarrow Am^{3+} + AmO_2^+ + 4H^+ \qquad (4)$$

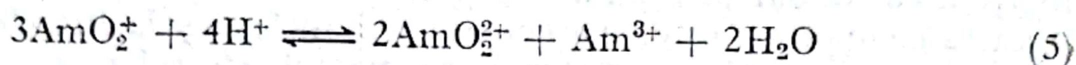
iar AmO_2^+ reacționează cu Am^{4+} de unde rezultă Am^{3+} și AmO_2^{2+}. În concluzie la disproporționare vor exista speciile: Am III, Am V și

Am VI în proporții variabile dependente de natura mediului HNO_3, H_2SO_4. În mediu de F^- procesul disproporționării Am IV nu are loc.

Americiul tetravalent este foarte instabil fapt confirmat de potențialul redox din schemă.

Oxidarea Am III în mediu de carbonat duce la complexul precipitabil în care acesta se află în stare pentavalentă iar prin dizolvarea într-un acid rezultă ionul AmO_2^+. Procedeul discutat de a-l obține în soluție sub această formă este mai sigur decît o oxidare directă a Am III în soluție cînd se ajunge mai curînd la Am VI. Americiul pentavalent mai poate fi obținut prin reducerea Am VI cu o clorură. Pe de altă parte Am V este destul de ușor oxidat la Am VI.

Am V disproporționează de asemenea din mediu acid astfel:



$$3AmO_2^+ + 4H^+ \rightleftharpoons 2AmO_2^{2+} + Am^{3+} + 2H_2O \quad (5)$$

Reacția (5) a fost studiată în acizi minerali și se remarcă influența naturii acidului asupra procesului și speciilor rezultate. În mediu de $HClO_4$ s-a stabilit o dependență de puterea 4-a a concentrației acestuia. Am V în mediu acid este redus de H_2O_2 la Am III. Hidrazina și hidroxilamina îl reduc rapid din mediu de $NaHCO_3$ pînă la starea trivalentă. Americiul pentavalent este redus rapid la Am III prin radioliză.

Izotopii Am fiind emițători α puternici, interpretarea diverselor procese chimice trebuie făcută cu atenție din cauza fenomenelor secundare care apar datorită radiolizei ca reducerea Am V la III.

Ionul AmO_2^{2+} este un oxidant puternic, destul de stabil, și este comparabil cu MnO_4^-. Reducători ca hidrazina sau H_2O_2 îl transformă în Am III. Reducerea mai este afectată de procesul radiolizei care îl transformă tot în Am III într-o proporție de cca 4% pe oră dacă se utilizează, ^{241}Am.

Am VII se pare că s-a obținut în soluții puternic alcaline.

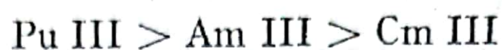
8.4. SPECII COMPLEXE ÎN SOLUȚIE

Americiul trivalent formează o serie de specii complexe în soluție apoasă cu diverși liganzi. În mediu clorhidric s-a stabilit prezența $AmCl^{2+}$ dar mărind treptat concentrația ionului Cl^- se ajunge la $AmCl_2^+$ și $AmCl_3$. La concentrații mari sînt prezente chiar speciile anionice puse în evidență prin schimbul ionic. Astfel de compuși au mai fost semnalați și în mediu de acid sulfuric. Cu ajutorul schimbului ionic s-a stabilit existența speciei $AmH_2PO_4^{2+}$ obținută cu H_3PO_4.

Americiul trivalent formează specii complexe cu Na_2CO_3, fapt stabilit prin studii spectrofotocolorimetrice prin deplasări în spectru funcție de concentrația ligandului.

Americiul pentavalent ca și Pu V prezintă o tendință slabă la formarea speciilor complexe.

Rolul acizilor carboxilici a fost arătat în studiile legate de separarea actinidelor trivalente. Acizii carboxilici formează specii complexe cu un grad de stabilitate variabil funcţie de condiţiile de lucru. Printre speciile complexe se menţionează monoacetaţii Am III ca şi cei aparţinînd actinidelor superioare fapt ce confirmă analogia cu PR. Stabilitatea acestor acetaţi respectă ordinea:



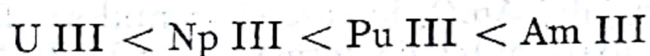
$$\text{Pu III} > \text{Am III} > \text{Cm III}$$

Acizii α-hidroxicarboxilici formează chelaţi bidentaţi în care în structură intră atît grupările carboxilice cît şi α-hidroxi. Acizii policarboxilici ca oxalic, tartric, citric dau naştere la specii complexe cu Am III ca de fapt şi celelalte actinide trivalente.

Coeficienţii de stabilitate ai speciilor complexe de mai sus, care iau naştere cu acizii carboxilici, α-hidroxicarboxilici, policarboxilici variază în unele cazuri apreciabil cu pH-ul, comportare de care s-a profitat la separarea actinidelor trivalente.

Americiul trivalent ca şi restul actinidelor trivalente formează combinaţii cu β-dicetonele ca AA,TTA.

În ce priveşte fenomenul hidrolizei la actinidele trivalente tendinţa procesului este redată de seria de mai jos:



$$\text{U III} < \text{Np III} < \text{Pu III} < \text{Am III}$$

Pe de altă parte Am IV hidrolizează puternic iar ionul Am^{4+} este stabil numai în medii puternic complexante ca cel conţinînd ionul F^- sau ionul fosfat.

8.5. OBŢINEREA AMERICIULUI METAL

Americiul sub forma metalică s-a obţinut pornind de la reducerea AmF_3 cu Ba la 1250°C. Trifluorura folosită trebuie să fie anhidră iar prepararea ei va fi discutată în paginile următoare care tratează compuşii chimici în stare solidă ai americiului.

Metalul este de culoare argintie şi este maleabil şi ductil. Forma α are o structură dublu hexagonală existentă pînă la 600°C cînd se transformă în β cu structură cubică. Punctul de topire al metalului este de aproximativ 990°C.

8.6. COMPUŞII CHIMICI ÎN STARE SOLIDĂ AI AMERICIULUI

Ionii Am^{3+} care se află în CaF_2 în stare solidă, pot fi reduşi în structura cristalină la Am^{2+} de către radiaţiile α emise chiar de el, sau în eventualitatea că este însoţit de Cm procesul amintit poate fi indus de acesta.

Hidruri

Americiul în stare metalică reacționează cu hidrogenul rezultînd hidruri, comportare care s-a mai întîlnit și la alte actinide. Dintre hidrurile posibile se cunosc AmH_2 și Am_3H_8.

Oxizii americiului

Unul dintre oxizii americiului AmO este obținut prin reacția care are loc la 800–900°C între Am metal și O_2 în cantități echivalente. Oxidul rezultat are luciu metalic.

Un alt oxid este Am_2O_3 care este produs în procesul de reducere al AmO_2 cu H_2 la 600°C. Acest oxid posedă o structură cubică cu corp centrat. Dioxidul americiului de formulă AmO_2 se obține prin calcinarea azotatului, oxalatului sau a hidroxidului în aer. Culoarea lui este neagră și este stabil la aer. Produsul este similar cu UO_2, NpO_2, și PuO_2 și poate fi folosit ca materie primă pentru prepararea altor compuși ai elementului.

Hidroxidul Am III precipitat din mediu apos are un aspect gelatinos amorf dar treptat trece într-o formă cristalină. Structura $Am(OH)_3$ este hexagonală.

Dioxidul americiului AmO_2 în care elementul se află în stare tetravalentă formează oxizi dubli de forma generală $M_2^IAmO_3$ în care M este un metal alcalin. În cazul Li este cunoscut un compus a cărui formulă chimică este Li_8AmO_6. Oxizii dubli menționați sînt obținuți la temperaturi ridicate.

Halogenuri

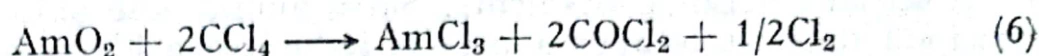
Trifluorura de americiu sau AmF_3 este precipitată din soluție apoasă în urma adăugării HF iar produsul hidratat obținut este insolubil. Trifluorura anhidră se prepară în general pornind de la Am_2O_3 și HF la temperatură de peste 600°C. Într-un alt procedeu se folosește un hidroxid care reacționează la 400°C cu HF. Structura AmF_3 este similară cu a LaF_3. Trifluorura de americiu formează săruri complexe de tipul $NaAmF_4$ care însă s-a obținut prin reacția în topitură cu NaF. Trifluorura simplă este folosită la obținerea metalului.

Tetrafluorura de americiu de formulă AmF_4 este mai greu de preparat dar în general rezultă din reacția AmF_3 cu F_2 la 500°C. Forma hidratată este imposibil de obținut deoarece așa cum s-a mai arătat, Am IV disproporționează în soluție apoasă. Tetrafluorura formează fluoruri complexe atît pe cale uscată cît și umedă dintre care se menționează $(NH_4)_4AmF_8$ sau cazul mai general $M_4^IAmF_8$ unde M este NH_4^+, K^+, Cs.

Oxifluorura AmO_2F_2 în care Am se află în starea hexavalentă este obținută din mediu de HCl soluție pornind de la AmO_2^{2+} cu RbF iar

produsul este mai stabil decît sarea corespunzătoare de plutonil sau neptunil.

Triclorura de americiu $AmCl_3$ rezultă în reacția dintre AmO_2 cu CCl_4 la 800°C astfel:



$$AmO_2 + 2CCl_4 \longrightarrow AmCl_3 + 2COCl_2 + 1/2Cl_2 \qquad (6)$$

Reacția mai este posibilă cu HCl anhidru la 500°C. Un alt mod de preparare pornește de la soluții clorhidrice ale Am^{3+} în prezența NH_4Cl după care are loc o evaporare iar în final la temperaturi ridicate sub vid sublimă $AmCl_3$. Clorura este de culoare roz și este higroscopică formînd hexahidrați solubili în apă, de tipul: $[AmCl_2(H_2O)_6]^+$.

Triclorura de americiu la rîndul ei dă naștere unor cloruri complexe de tipul: $CsAmCl_4$ sau Cs_3AmCl_6 obținute din mediu apos sau chiar și neapos. În mod asemănător rezultă complecșii cu sărurile de fosfoniu sau tetraetilamoniu.

Prin hidroliza $AmCl_3$ se ajunge la oxiclorura de americiu AmOCl.

Tribromura de americiu $AmBr_3$ este produsă în reacția dintre AmO_2 cu $AlBr_3$ la 500°C sau $AmCl_3$ cu NH_4Br la 450°C. Bromura este higroscopică și solubilă în apă.

AmI_3 se obține din AmO_2 cu AlI_3 la temperaturi ridicate. Forma α-AmI_3 este similară cu $PuBr_3$ în timp ce forma β prezintă o structură hexagonală. AmI_2 este primul compus cunoscut al Am II care avînd potențial de oxidare II-III la fel ca la Tm se aseamănă cu TmI_2.

Carbonați

Americiul trivalent formează un carbonat de culoare roz de formulă $Am_2(CO_3)_3 2H_2O$ rezultat în mediu apos prin hidroliza tricloroacetatului. Carbonatul reacționează cu Na_2CO_3 sau $NaHCO_3$ dînd naștere unor complecși: $Na[Am(CO_3)_2]4H_2O$ și $Na_3[Am(CO_3)_3]3H_2O$. Prin încălzire se descompune la AmO_2.

În cazul americiului pentavalent se cunoaște de asemenea existența unui carbonat complex ca : $K[AmO_2CO_3]$ și $Rb[AmO_2CO_3]$

Fosfați

Fosfatul disodic introdus în soluția apoasă a Am^{3+} precipită un fosfat al acestuia care este izomorf cu $LaPO_4O$, $5H_2O$.

Sulfați

Americiul trivalent prezent într-o soluție sulfurică va precipita ca sulfat hidratat în urma adăugării alcoolului etilic. Dacă sînt în soluție și metale alcaline atunci se pot forma sulfați complecși dubli.

Compuşi cu acizii carboxilici

În soluţia acetică a Am VI, prin adăugarea acetatului de sodiu precipită o sare dublă şi anume un triacetat complex.

Americiul trivalent formează un oxalat de tipul $Am_2(OX)_3xH_2O$ ca şi celelalte actinide trivalente. Sarea amintită se obţine la 80° cînd precipită din soluţie apoasă prin introducerea acidului oxalic. Importanţa acestor compuşi a mai fost menţionată în această lucrare.

Complecşii americiului cu β-dicetone.

Americiul trivalent formează o serie de complecşi pornind de la sarea de Cs a ligandului. Astfel se cunosc compuşi de forma $Am(AA)_3$, $Am(TTA)_3$, etc. care la temperaturi de peste 200°C se descompun în AmO_2. Desigur mai există şi alţi complecşi în această clasă însă nu prezintă o importanţă deosebită pentru a fi menţionaţi.

8.7. ANALIZA AMERICIULUI

Determinarea americiului este interesantă de menţionat prin faptul că în mod obişnuit cantităţile care intervin sînt foarte mici.

Pe de altă parte s-a văzut că ^{241}Am şi ^{242}Cm se află în cantităţi decelabile cu metode specifice în rafinatul de la extracţia cu solvenţi a U şi Pu. Detectarea lor şi determinarea cantitativă se face prin spectrometrie α. Deoarece ^{243}Am şi ^{244}Cm se află în cantităţi mult mai mici se pot neglija altfel ar fi necesară o separare chimică între Am şi Cm pentru a se obţine o rezoluţie mai bună la spectrometria α. Dacă separarea amintită este totuşi necesară, atunci se poate aplica schimbul ionic folosind un schimbător cu caracter cationic, anorganic ca fosfatul de Zr. Cu ajutorul acestui schimbător este reţinut doar Cm III în timp ce Am adus la starea pentavalentă este eluat.

Separarea Am III de Cm III se mai poate face prin schimb anionic în soluţie de $CH_3OH + HNO_3$. Separarea este netă, Cm fiind eluat în primele fracţiuni. În acest scop se foloseşte Dowex 1 X 4, 200—400 mesh introdusă într-o coloană. Cele două elemente aflate într-o soluţie de 80% CH_3OH + 20% HNO_3 sînt trecute pe coloană. Eluţia se face cu 90% CH_3OH + 10% 0,4 M HNO_3. Probele obţinute se prepară după o tehnică specială şi se depun în film subţire pentru efectuarea măsurătorilor de spectrometrie α.

8.8. FISIUNEA SPONTANĂ A IZOMERILOR

Polikanov, Ghiorso şi Hyde au stabilit existenţa unor izomeri ai elementelor grele a căror caracteristică importantă este fisiunea spontană. Dezintegrarea radioactivă a izomerilor grei prin fisiune spontană este mult mărită comparabil cu nuclidul stării fundamentale. Astfel în cazul $^{242}Am^m$ ($T_{1/2} = 0,014$ s) procesul fisiunii spontane (*fs*) este mai mare cu un factor de 10^{21} comparabil cu starea fundamentală.

În cazul Am se cunosc următorii izomeri cu comportarea amintită: $^{240}Am^m$, $^{242}Am^m$, $^{244}Am^m$. Primul și ultimul sînt caracterizați printr-un $T_{1/2}$ în jur de 1 ms.

Pentru explicarea factorului mult mărit al procesului *fs* s-a enunțat ipoteza existenței unei deformări accentuate a nuclidului în starea excitată față de starea fundamentală, deci o barieră îngustă la fisiune.

Datele experimentale privind spinul $^{212}Am^m$ (efectuate prin diverse reacții nucleare) indică o valoare de *n* unități iar dezintegrarea γ nu a putut fi pusă în evidență. Energia de excitare este mare și pentru explicarea acestei comportări se introduce noțiunea de „izomerie de formă". În realitate spinul este mic. Izomerul $^{242}Am^m$ s-a putut obține și prin captură neutronică de către ^{241}Am cu probabilitate scăzută dacă energia neutronului este sub 0,5 MeV. Astfel s-ar presupune că între starea izomeră și cea fundamentală ar exista o barieră de cca 6—7 MeV.

BIBLIOGRAFIE

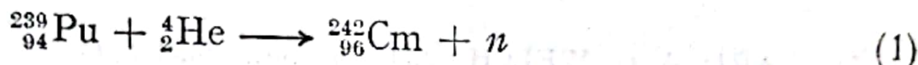
1. M. WARD, A. G. WELCH, *J. Chem. Soc.*, **4038** (1954)
2. S. G. THOMPSON, L. O. MORGAN, R. A. JAMES, I. PERLMAN, *„Transuranium Elements, Nucl. En. Ser.*, **1339**, 14 B (1949)
3. F. H. SPEDDING, A. F. VOIGT, E. M. GLADROW, N. R. SLEIGHT, J. E. POWELL, J. M. WRIGHT, T. A. BUTLER, P. FIGURD, *J. of American Chem. Soc.*, **69**, 2786 (1947)
4. O. L. KELLER, *Radiochimica Acta*, **25**, 211, (1978)
5. H. SPEDDING, *Farad. Soc. Dis.*, **7**, 214 (1949)
6. J. A. KITCHENER, „Ion Exchange Resins", Methuen, London, 1957
7. L. WISH, E. C. FREILING, L. R. BUNNEY, *J. American Chem. Soc.*, **76**, 3444 (1954)
8. G. R. CHOPPIN, B. G. HARVEY, S. G. THOMPSON, *J. Inorg. and Nuclear Chemistry*, **2**, 66 (1956)
9. F. L. MOORE, A. JURRIAANSE, *Anal. Chem.*, **39**, 733 (1967)
10. F. L. MOORE, *Anal. Chem.*, **40**, 2130 (1968)
11. E. P. HORWITZ, *J. Inorg. and Nuclear Chemistry*, **28**, 1469 (1966)
12. E. P. HORWITZ, C. A. BLOOMQUIST, *Inorg. Nucl. Chem. Letts.*, **5**, 753 (1964)
13. E. P. HORWITZ, C. A. A. BLOOMQUIST, D. J. HENDERSON, D. E. NELSON, *J. Inorg. and Nuclear Chemistry*, **31**, 3255 (1969)
14. F. NAKAMURA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 402 (1960)
15. D. F. PEPPARD, G. W. MASON, *Nucl. Sci. Eng.*, **16**, 382 (1963)
16. G. T. SEABORG, „Man Made Transuranium Elements", Prentice Hall, New Jersey (1963)
17. D. B. McWHAN, B. B. CUNNINGHAM, J. C. WALLMANN, *J. Inorg. Nuclear Chemistry*, **24**, 1025 (1962)
18. A. A. LIPOVSKII, N. B. CHEMYAVSKAIA, *Zh. Neorg. Him.*, **4**, 2244 (1959)
19. Y. AKIMOTO, *J. Inorg. Nuclear Chemistry*, **29**, 2650 (1967)
20. C. KELLER, D. FANG, *Radiochimica Acta*, **11**, 123 (1969)
21. W. MULLER, R. LINDNER Editors, „Transplutonium Elements", North-Holland, Amsterdam, 1976
22. N. SUMIDA, S. NEMOTO, H. KOBAYASHI, *Tokai Works Rept.*, **N841**, 1978
23. E. P. HORWITZ, C. A. A. BLOOMQUIST, W. H. DELPHIN, *J. Cromat. Sci.*, **15**, 41, (1977)

Capitolul 9

CURIU

Existența Cm a fost prevăzută odată cu a altor transuraniene în reacții nucleare de diverse tipuri dar mai ales în cele de captură neutronică care au loc în reactorul nuclear.

Seaborg, James, Ghiorso au obținut primul izotop al Cm într-o reacție nucleară care are loc bombardînd ^{239}Pu cu particule α de 32 MeV. Din acest proces descris mai jos rezultă ^{242}Cm:



$$^{239}_{94}Pu + ^{4}_{2}He \longrightarrow ^{242}_{96}Cm + n \qquad (1)$$

9.1. OBȚINEREA CURIULUI. PROPRIETĂȚI NUCLEARE

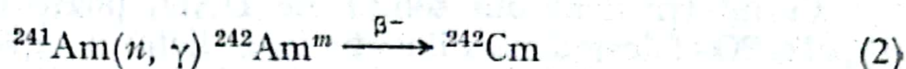
Cantitățile de ^{242}Cm din reacția (1) sînt însă foarte reduse astfel că mult mai eficientă este obținerea Cm în reactorul nuclear unde prin capturi succesive de neutroni și emisii β^- se poate ajunge la izotopi ai Cm. O parte din aceste reacții nucleare apar în fig. 8.1 redată la americiu. În practică dacă se bombardează cîteva kg de ^{239}Pu cu neutroni, în reactorul nuclear, vor rezulta după mai mulți ani sute de grame de ^{242}Pu, ^{243}Am, ^{244}Cm. Trebuie subliniat că Cm ca și restul transuranelor este obținut pe cale artificială iar toți izotopii săi sînt radioactivi.

Cînd s-a discutat modul de obținere al Am s-a văzut că în procesul de separare al Pu prin extracția cu solvenți, Am și Cm se găsesc în rafinatul apos de la primul ciclu de extracție (purex) împreună cu PF. Dificultățile care apar sînt legate de activitățile specifice foarte mari care intervin. Transuranele sînt caracterizate prin emisii α și γ iar PF prin β^- și γ. Desigur sînt posibile și alte moduri de dezintegrare care se vor întîlni mai tîrziu.

Dacă iradierile cu neutroni în reactorul nuclear au loc cu fluxuri intense de ordinul a 10^{15} n/cm²s sau chiar mai mult atunci rezultă ^{244}Pu iar printre izotopii Cm se menționează: ^{245}Cm, ^{246}Cm, ^{247}Cm și ^{248}Cm.

^{242}Cm de care s-a vorbit, se poate obține pornind de la iradierea cu neutroni a ^{241}Am într-un proces (n, γ). Prin capturi succesive de neu-

troni în ^{239}Pu se ajunge la ^{241}Pu. Prin dezintegrare β^- acesta din urmă trece în ^{241}Am care într-o reacție (n, γ):



$$^{241}Am(n, \gamma)\ ^{242}Am^m \xrightarrow{\beta^-} {}^{242}Cm \qquad (2)$$

urmată de o dezintegrare β^- duce la ^{242}Cm.

Izotopii Cm cu proprietățile lor nucleare mai importante sînt enumerați mai jos: ^{238}Cm (α, 2,5h); ^{239}Cm(CE, 2,9h); ^{240}Cm(α,fs,26,8d); ^{241}Cm(α,35d); ^{242}Cm(α,fs,163d); ^{243}Cm(α,32a); ^{244}Cm(α,18,1a); ^{245}Cm(α,γ,9320a); ^{246}Cm(α,fs,5480a); ^{247}Cm(α,1,64 $\cdot 10^7$a); ^{248}Cm(α,*fs*,4,7 $\cdot 10^5$a); ^{249}Cm(β^-,64m); ^{250}Cm(fs, 1,13 $\cdot 10^4$a).

9.2. SEPARAREA CHIMICĂ A CURIULUI

În 1947 Werner și Perlman reușesc să separe acest element pe cale chimică. După cele discutate mai înainte se pune deci problema separării unor cantități mai mici de Cm de cantități mari de Am sau Pu, eventual și a altor transplutoniene precum și de PF. Între PF predomină PR care sînt analoage cu actinidele trivalente. La separarea Cm de alte actinide trivalente se procedează așa cum s-a mai descris în Capitolele 8 sau 1. În acest scop se folosește o rășină cationică iar eluția se face cu unul din acizii carboxilici deja menționați în condițiile cunoscute. În prezența PF și în special PR este posibilă o separare per grup de pe același tip de rășină cu HCl concentrat cînd Cm respectiv actinidele trivalente formează complecși mai stabili care trec de pe coloană înaintea PR. La rîndul ei și rășina anionică poate efectua o separare de același fel. În acest scop separarea Cm de Pu se face pornind de la dizolvarea probei în HCl apoi actinidele și PR se precipită ca fluoruri. Acestea din urmă după separare se dizolvă în $HNO_3 + H_3BO_3$ apoi elementele amintite sînt trecute sub formă de hidroxizi. În continuare hidroxizii se filtrează, se spală și se dizolvă în HCl + LiCl. Prin operațiile efectuate se elimină F^- și BO_3^{3-}. În continuare soluția se trece pe o rășină anionică Dowex 1 folosind ca eluent 8,5 M LiCl la 87°C cînd are loc eluția PR și a Am, Cm, Cf. Plutoniul este reținut pe rășină. Separarea actinidelor trivalente se face după cum s-a mai arătat. Mediul clorhidric asociat cu rășina anionică duce la separarea Cm-Bk și Am-Cm variind concentrația LiCl între 8—13 M și în prezența a 0,1 M HCl. Introducerea unui mediu neapos ca etanolul sau acetona mărește eficacitatea procesului de separare între actinide și lantanide per grup. Curiul poate fi ușor reținut din mediu de azotați ca $Al(NO_3)_3$, $LiNO_3$ cu ajutorul unei rășini anionice Dowex 1 X 8 efectuînd astfel separarea de Am și Pu. Dacă se folosește o rășină anionică de același tip dar cu grad de reticulare 10 se poate face separarea Am, Cm, Cf eluînd cu 90% etanol în HNO_3 de la 0,1—1 M. Principiul extracției cu solvenți organici a dat rezultate satisfăcătoare în procesul separării actinidelor între ele. Astfel TBP-ul

pur separă între ele actinidele trivalente din mediu azotic. Separarea Am de Cm se poate efectua din soluție 10—16 M HNO_3.

Curiul trivalent din soluție de HNO_3 poate fi separat de Cf in 5% TOPO folosind ca diluent xilen. Esterul di(2-etilhexil) fosfat s-a folosit de asemenea la separarea Cm de alte actinide. Astfel procedeul Hepex permite separarea Cm de Am și Cf. Același extractant HDEHP este folosit în mod asemănător la separarea actinidelor trivalente dar din mediu clorhidric.

Cromatografia de extracție, de care s-a mai amintit în capitolul precedent, permite la rîndul său separarea Am III, Cm III, Bk III, Cf III, Es III și Fm III prin eluție cu 0,36 M HNO_3. Mecanismele de extracție date de medii HCl, $HClO_4$ au loc prin schimb ionic, fapt confirmat de dependența log-log a lui D funcție de $[H^+]$ cînd reprezentarea grafică duce la o dreaptă de pantă −3. Dependența lui D funcție de HX (extractant) în aceleași coordonate log-log este caracterizată de o pantă de valoare 3. Din aceste rezultate se deduce ușor că speciile extrase au formula $CmX_3(HX)_3$.

Ciclurile de oxidare asociate cu precipitări pot fi utile la separarea dintre Am și Cm. În timp ce Am III poate fi oxidat cu $S_2O_8^{2-}$ la Am VI nu același lucru este valabil pentru Cm III care este stabil în condițiile de mai sus. Precipitarea ca fluoruri este posibilă numai pentru Cm III ca CmF_3 care este eventual antrenat pe LaF_3, în timp ce AmO_2^{2+} rămîne în soluție, neafectat. O redizolvare a precipitatului în $HNO_3 + H_3BO_3$ și reprecipitare ca hidroxid urmată apoi de repetarea ciclului dizolvare-oxidare-precipitare ca fluorură permite îndepărtarea completă a Am VI. O purificare finală este posibilă pe o rășină cationică eluînd cu HCl.

Există desigur și alte procedee dar în general se bazează pe combinații din cele descrise mai sus.

9.3. COMPORTAREA CURIULUI ÎN SOLUȚIE

Începînd cu Cm starea normală de stabilitate a actinidelor este cea trivalentă astfel că pentru a oxida acest element la o valență superioară va fi deosebit de greu. Curiul este analog cu Gd iar structura electronică va fi asemănătoare $5f^7$ față de $4f^7$, adică jumătate din pătura f este ocupată. Acest tip de configurație se caracterizează printr-o mare stabilitate mai ales la $4f^7$. Europiul care se află înaintea Gd formează această structură electronică trecînd în starea de valență +2 iar Tb prin trecerea în starea +4. Așadar se deduce că și Cm ca și Gd va avea o singură stare de oxidare +3. Dar Bk care urmează după Cm prezintă existența stării +4 nu însă și Am starea +2. În ultimul caz explicația se datorește ușurinței mai mari de oxidare a actinidelor decît a lantanidelor.

Starea tetravalentă este cunoscută la Cm în CmO_2 și CmF_4 iar explicația trebuie căutată doar prin o stabilitate mai mare a stărilor superioare de oxidare la actinide față de lantanide.

Elementul se află în soluție sub forma de ioni Cm^{3+} sau specii ionice complexe în care Cm se află în starea Cm III.

Datorită faptului că este eluat de acizii carboxilici menționați, Cm III va forma specii chelatice a căror stabilitate față de celelalte actinide este dată de curba de eluție clasică discutată în cap. I. Așa cum s-a văzut Cm III formează specii complexe cu HCl, LiCl avînd forma $CmCl^{2+}$, $CmCl_2^+$.

În soluție apoasă Cm^{3+} ca și Gd^{3+} nu posedă benzi de absorbție în vizibil însă acestea există în ultraviolet și sînt asemănătoare pentru cele două elemente fapt ce confirmă structuri electronice similare.

În soluție de carbonat se formează o specie complexă solubilă care este asemănătoare cu cea întîlnită la Am III.

Curiul formează hidroxizi insolubili cu NH_4OH sau cu hidroxizii alcalini, comportare întîlnită și la alte actinide.

În prezența ionului F^- precipită CmF_3 iar cu acidul oxalic sau alți oxalați solubili, din mediu slab acid, se depun oxalații respectivi. Solubilitatea oxalatului depinde de concentrația HNO_3 ca și a acidului oxalic.

9.4. OBȚINEREA CURIULUI METAL

Curiul sub formă metalică a fost obținut pornind de la CmF_3 prin reducere cu vapori de Ba la 1275°C. Curiul metal ca și plutoniul are o culoare argintie și este maleabil. Spre deosebire de alte metale Cm este mai reactiv (decît actinidele) datorită autoîncălzirii sale rezultate în urma dezintegrării radioactive. Temperatura de topire a Cm metal este de 1340°C.

9.5. COMPUȘII CHIMICI AI CURIULUI

Oxizii

Prin calcinarea oxalatului de Cm urmată de încălzirea în vid la 600°C se obține un oxid de forma Cm_2O_3. Dioxidul de Cm de formulă CmO_2 în care elementul se află în stare tetravalentă s-a obținut prin calcinarea hidroxidului sau oxalatului în oxigen. Dioxidul are o structură cubică cu fețe centrate și este asemănător cu dioxizii corespunzători ai actinidelor.

Sulfuri

Se cunoaște o sulfură de forma Cm_2S_3 preparată din Cm_2O_3 cu un amestec de $H_2S + CS_2$ la temperatura de 1100°C.

Halogenuri

Trifluorura de formulă cunoscută CmF_3 se obţine din Cm_2O_3 tratată cu HF anhidru sau este precipitat din soluţie cu HF după care urmează o calcinare la 200°C.

Tetrafluorura CmF_4, un compus în care (împreună cu CmO_2) Cm se află în starea tetravalentă pentru motive deja discutate, se prepară din CmF_3 peste care se trece F_2 gazos la temperatura de 500°C. Obţinerea sării respective hidratate în soluţie apoasă nu pare a fi posibilă din cauza procesului de reducere care are loc.

Triclorura de culoare albă se prepară din Cm_2O_3 şi HCl anhidru gaz la 450°C sau se porneşte de la o soluţie clorhidrică de Cm^{3+} în prezenţa NH_4Cl urmată de o evaporare la sec şi apoi sublimare în vid la temperatură ridicată.

Tribromura de formulă $CmBr_3$ rezultă din reacţia între triclorură adică $CmCl_3$ şi NH_4Br la 450°C într-o aparatură adecvată.

Triiodura CmI_3 de culoare albă se obţine în condiţii de lucru similare dar reactantul este NH_4I.

Carbonaţii curiului

Curiul trivalent ca dealtfel şi Am III formează un carbonat în soluţie apoasă dacă se introduce K_2CO_3. Precipitatul format în aceste condiţii se dizolvă în exces de reactiv formînd un complex.

Fosfaţii curiului

Curiul trivalent prezent în o soluţie slab acidă poate fi precipitat ca fosfat avînd forma $CmPO_4H_2O$ dacă se adaugă $(NH_4)_2HPO_4$.

Sulfaţi

Curiul trivalent formează un sulfat complex de forma $KCm(SO_4)_2xH_2O$ rezultat prin adăugarea K_2SO_4 la o soluţie sulfurică conţinînd Cm^{3+}.

Oxalaţi

Oxalatul de formulă $Cm_2(OX)_3 10H_2O$ se prepară în soluţie conţinînd Cm^{3+} prin introducerea acidului oxalic. Prin încălzire pierde treptat apa de hidratare astfel că la 280°C rezultă un oxalat anhidru.

Alţi compuşi ai curiului trivalent

Curiul trivalent formează săruri complexe cu β-dicetonele.

Prin extracţie în esterii fosfonici formează fosfonaţi ca şi o specie extrasă în fază organică conţinînd TOPO.

O fluorură sau oxid al unui element din seria actinidelor în prezenţa metalelor nobile fin dispersate duce la obţinerea unor aliaje

printr-un proces de reducere cu hidrogen ultrapur. Astfel de aliaje se întîlnesc la U, Np, Pu, Am, Cm. În cazul Cm s-au obținut aliaje de forma: Pt_5Cm la 1 000°C sau Ir_2Cm la 1 550°C. Lucrările experimentale au stabilit că pentru a realiza o reducere totală cu formare de aliaje de tip menționat, temperatura de reducere crește de la Pt spre Ir. Compușii obținuți sînt în general bogați în metal nobil. Aliajele cu Rh au forma (Rh_2Cm) Rh_3Cm iar cu Pd se cunoaște Pd_3Cm. Ultimul compus în special suferă în timp o modificare a parametrilor de rețea (creștere) datorită cîmpului intens de radiații ale Cm. În cazul $Pd_3{}^{244}Cm$ fenomenul este accentuat.

BIBLIOGRAFIE

1. K. STREET Jr, G. T. SEABORG, *J. American Chem. Soc.*, **72**, 2790 (1950)
2. R. A. GLASS, *J. American Chem. Soc.*, **77**, 807 (1955)
3. L. R. MORSS, J. FUGGER, *Inorg. Chem*, **8**, 1433 (1969)
4. G. R. CHOPPIN, B. G. HARVEY, S. G. THOMPSON, *J. Inorg. and Nuclear Chemistry*, **2**, 66 (1956)
5. D. F. PEPPARD, P. R. GRAY, *US Pat*. 2683655, (1954)
6. L. B. ASPREY, T. K. KEENAN, F. M. KRUSE, *Inorg. Chem.*, **4**, 985 (1965)
7. D. BROWN, „Halides of Lanthanides and Actinides", J. Wiley, London, 1968.
8. S. J. LYLE, *Solvent Extraction in Inorg. Anal. Chem. (from Anal. Sciences)*, **3** (1973)
9. T. A. EASTWOOD, R. P. SCHUMAN, *J. Inorg. and Nuclear Chemistry*, **4**, 261 (1958)
10. V. B. DEDOV, V. V. VOLKOV, B. A. GVOZDEV, V. A. ERMAKOV, I. A. LEBEDEV, V. M. RAZBITNOI, P. S. TRUKHLYAEV, Yu. T. CHUBURKOV, G. N. YAKOVLEV, *Radiohimia*, **7**, 453 (1965)
11. V. SCHERER, M. FOCHLER, *J. Inorg. and Nuclear Chemistry*, **30**, 1433 (1968)
12. C. KELLER, K. H. WALTER, *J. Inorg. and Nuclear Chemistry*, **27**, 1253 (1965)
13. F. WEIGEL, H. HANG, *Radiochimica Acta*, **4**, 277 (1965)
14. B. B. CUNNINGHAM, J. C. WALLMANN, *J. Inorg. and Nuclear Chemistry*, **26**, 271, (1964)
15. D. COHEN, S. FRIED, S. SIEGEL, B. TANI, *Inorg. Nucl. Chem. Letts.*, **4**, 257 (1968)
16. F. BUNUS, „Chimie nucleară", Editura Științifică, București, 1976
17. J. J. KATZ, G. T. SEABORG, „Chemistry of the Actinide Elements", Methuen, London, 1957.
18. K. W. BAGNALL, „The Actinide Elements", Elsevier, Amsterdam, 1972
19. W. SEELMANN-EGGEBERT, G. PFENNIG, H. MUNZEL, „Nuklidkarte", Der Bundesminister für Wissenschaftliche Forschung Bonn, 1968
20. GMELIN Handbuch der Anorganische Chemie, Transurane, 20 D 1, Springer, Berlin, 1975
21. O. L. KELLER, Jr, *Radiochimica Acta*, **25**, 211 (1978)
22. W. W. SCHULTZ, „The Chemistry of Americium", TID-26971 (1976)
23. C. KELLER, „The Chemistry of Transuranium Elements", Verlag Chemie, Weinheim, 1971
24. B. F. MYASOEDOV, L. I. GUSEVA, I. A. LEBEDEV, M. S. MILYUKOVA, M. K. CHMUTOVA, „Analytical Chemistry of Transplutonium Elements", J. Wiley, New York 1974
25. E. P. HORWITZ, C. A. A. BLOOMQUIST, W. H. DELPHIN, *J. Chromat. Sci.*, **15**, 41 (1977)

Capitolul 10

BERKELIU

Berkeliul este primul element din subseria transcuridelor, avînd proprietăți similare cu actinidele următoare și poate fi preparat pe cale artificială în reactorul nuclear.

10.1. OBȚINEREA ȘI PROPRIETĂȚILE NUCLEARE ALE BERKELIULUI

Berkeliul se obține în reactorul nuclear bombardînd cu neutroni o cantitate mare de plutoniu. Fluxul de neutroni întrebuințat în proces trebuie să aibă o valoare foarte mare adică de cel puțin 10^{15} n/cm^{2}s. Prin capturi neutronice însoțite de dezintegrări β^- succesive pot lua naștere elemente cu Z situat între 94—100. În aceste condiții rezultă ^{243}Am și ^{244}Cm în cantități de ordinul gramelor iar Bk ca ^{249}Bk în cantități de zeci sau sute micrograme funcție de ținta inițială supusă iradierii. Dacă fluxul de neutroni este de $3 \cdot 10^{15}$ n/cm^{2}s atunci iradiind timp de cîțiva ani cîteva kg ^{239}Pu se produc sute de grame ^{242}Pu, ^{243}Am, ^{244}Cm ajungîndu-se la ^{244}Pu, ^{248}Cm și grame de Bk. Prin bombardarea ^{241}Am cu helioni de 35 MeV a fost sintetizat ^{243}Bk. Acest izotop are un timp de înjumătățire de 4,5 h și se dezintegrează în mare parte prin CE trecînd în ^{243}Cm.

În cele ce urmează se menționează unii izotopi ai Bk incluzînd caracteristicile nucleare: ^{243}Bk (4,5 h, CE, α); ^{244}Bk (4,5 h, α), ^{245}Bk (4,98 d, CE, α); ^{246}Bk (1,83 d, CE, γ); ^{247}Bk (1380 a, α); ^{248}Bk (9 a, 16 h, β^-); ^{249}Bk (314 d, β^-, α, *fs*); ^{250}Bk (3,22 h, β^-); ^{251}Bk (57 min, β^-).

10.2. SEPARAREA CHIMICĂ A BERKELIULUI

Thompson, Ghiorso și Seaborg au reușit să separe pe cale chimică și să identifice apoi ^{243}Bk, obținut prin bombardarea ^{241}Am cu particule α energice. După realizarea acestui proces ținta s-a dizolvat în 6 M HNO_3. Din această soluție s-a precipitat hidroxidul Am III cu NH_4OH iar după

separare s-a dizolvat în 0,1 M HNO_3. Introducînd ca oxidant $S_2O_8^{2-}$ are loc transformarea Am III în Am VI (la 75°C) însă procesul nu decurge complet. Americiul trivalent neoxidat este apoi precipitat cu HF ca AmF_3 care totodată devine purtător pentru Cm şi Bk, ca şi pentru PR rezultate la fisiune. Prin această metodă cea mai mare parte din Am s-a îndepărtat iar cantitatea rămasă ca AmF_3 se tratează cu 6 M KOH cînd este trecută la forma de hidroxid. Acest compus este apoi dizolvat în $HClO_4$ iar separarea se face pe o răşină cationică la 87°C prin eluţie cu citrat de amoniu. În acest mod se realizează separarea Am, Cm, Bk. În final Bk se separă de PR prin tratare cu HCl şi o redepunere pe Dowex 50 urmată de eluţia cu 12,8 M HCl în 20% etanol cînd Bk este separat înaintea lantanidelor. Cel mai bun eluent pentru separarea actinidelor este hidroxiizobutiratul. Separarea Bk de Pu, Am, Cm şi PR se mai poate face prin extracţia Bk IV cu HDEHP diluat în toluen, restul actinidelor fiind în starea trivalentă. Procedeul „Berkex" se aplică la separarea Bk IV din mediu de HNO_3 folosind ca extractant HDEHP pentru transplutonienele trivalente.

Tri-butil-fosfatul în stare pură poate de asemenea separa Bk IV de restul actinidelor trivalente din mediu de 1 $MHNO_3$. Studiul distribuţiei Bk III din mediu de HNO_3 pentru HDEHP în dodecan indică un mecanism de schimb ionic, cu o dependenţă liniară de pantă negativă pînă în jurul lui 3 $MHNO_3$. Începînd de la această aciditate distribuţia nu mai urmează aceeaşi lege, extracţia creşte cu aciditatea indicînd prezenţa solvatării. Extracţia Bk IV din mediu azotic cu HDEHP se face în prezenţa CrO_3 iar coeficienţii de distribuţie au valori de peste 200 începînd de la 2 $MHNO_3$ atingînd 1 000 la 3 $MHNO_3$.

Prin cromatografia de extracţie cu HDEHP separarea Bk de alte actinide se face net.

10.3. COMPORTAREA BERKELIULUI ÎN SOLUŢIE

În soluţie apoasă Bk poate exista în stările de oxidare III şi IV. În starea tetravalentă, berkeliul este foarte stabil, comportare atribuită structurii sale electronice $5f^7$ pentru Bk^{4+}. Oxidarea la starea tetravalentă se face cu ajutorul unor oxidanţi puternici ca: $Cr_2O_7^{2-}$, BrO_3^-. Astfel Bk III este uşor oxidat de către BrO_3^- atît din mediu de HCl cît şi HNO_3. În prezenţa HNO_3 este oxidat de Cr VI rapid dar nu şi de BiO_3^- care este un oxidant eficace numai în mediu de $HClO_4$. Alţi oxidanţi ca ozonul sau Ce IV au o eficacitate foarte scăzută. Doar ultimul îl oxidează parţial.

Comportarea Bk III este similară cu a restului actinidelor trivalente fiind coprecipitat de $La(OH)_3$ şi LaF_3. Berkeliul trivalent formează complecşi cu ionul Cl^- fapt stabilit prin schimb ionic, constatîndu-se atît prezenţa speciilor cationice cît şi anionice. Speciile anionice sînt

însă mult mai slabe. De asemenea Bk III formează complecși cu TTA (tip chelatic) ca și cu acizii carboxilici: citric, lactic, α-hidroxiizobutiric etc. Această ultimă proprietate este utilizată în metodele de separare. Complecșii care iau naștere sînt mai stabili decît cei cu Am, Cm, PR etc.

Berkeliul trivalent formează specii complexe cu anionul SCN^- iar cu ionul acetat dă naștere unui monoacetat. Existența unei specii complexe a mai fost stabilită în cazul dietilentriaminopentaacetatului (DTPA). Această specie este mai stabilă decît cele obținute în cazul altor actinide trivalente, stabilitatea crescînd cu A.

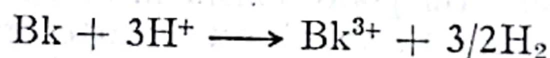
Berkeliul tetravalent este antrenat de fosfatul de zirconiu, o confirmare a existenței stării sale superioare de valență. Berkeliul își formează pătura stabilă electronică prin trecerea sa la starea de valență IV. Berkeliul tetravalent este redus din soluție acidă lent, de către apa prezentă, dar apa oxigenată îl reduce rapid la starea trivalentă. Deoarece toate cercetările chimice se fac cu element la scară trasoare, chiar prezența unor cantități mici de impurități ca Ce, care sînt practic nelipsite, pot afecta mersul reacției. Autoreducerea radiolitică este destul de accentuată ca urmare a radiațiilor intense emise care produc efectele cunoscute.

Hidroxizii Bk III și IV sînt precipitați cu NaOH sau NH_4OH. Hidroxidul Bk III este verzui iar cel al Bk IV obținut prin oxidarea Bk III cu BrO_3^- și adăugarea de NH_4OH este de culoare galben verzui.

Berkeliul tetravalent formează specii complexe azotice, proprietate folosită în unele procedee de separare.

10.4. COMPUȘII CHIMICI AI BERKELIULUI

Berkeliul metalic are un punct de topire de 986°C iar în stare solidă posedă o simetrie dublu hexagonală. Densitatea lui este de 13,25 g/cm³. Fuger determină entalpia de dizolvare a Bk metalic în 1 M HCl, după reacția de mai jos:



$$Bk + 3H^+ \longrightarrow Bk^{3+} + 3/2H_2$$

și găsește valoarea de $\Delta H = -138 \pm 6$ kcal/mol.

Proprietățile sale chimice sînt foarte asemănătoare cu cele ale restului actinidelor. Metalul reacționează superficial cu O_2 din aer, ca și cu vaporii de apă. Reacția cu HCl ca și cu alți acizi minerali formează săruri solubile. Tendința sa la amalgamare este mai redusă decît la celelalte actinide trivalente.

Oxizii berkeliului

Oxizii cunoscuți ai Bk sînt: BkO, Bk_2O_3, BkO_2. Prin reducerea BkO_2 se obține Bk_2O_3. Prin calcinarea hidroxidului se prepară BkO_2.

Halogenurile berkeliului

Trifluorura BkF_3 se obţine prin adăugarea HF la o soluţie conţinînd ioni Bk^{3+} iar sarea anhidră rezultă prin încălzirea acesteia la 400°C în curent de HF. Prin oxidarea BkF_3 cu F_2 se obţine BkF_4 procesul avînd loc la 500°C.

$BkCl_3$ se prepară din Bk_2O_3 cu HCl la 500°C. Sarea respectivă este higroscopică şi solubilă în apă — comportare similară cu a altor actinide. În acest mod se formează hidraţi de tipul $[BkCl_2(H_2O)_6]^+$. Dintre clorocomplecşii Bk se menţionează Cs_2BkCl_6.

$BkBr_3$ este preparat din acţiunea HBr la 800°C asupra unui oxid.

BkI_3 se poate obţine pornind de la oxid prin tratare cu HI la 700°C.

Capitolul 11

CALIFORNIU

Thompson, Street, Ghiorso și Seaborg obțin un izotop al californiului, ^{245}Cf prin bombardarea ^{242}Cm cu helioni de 35 MeV stabilind astfel existența acestui element.

11.1. OBȚINEREA CALIFORNIULUI ȘI PROPRIETĂȚILE SALE NUCLEARE

Californiul poate fi preparat pe cale artificială prin bombardarea Pu în flux intens de neutroni în reactorul nuclear. Prin capturi și dezintegrări β^- succesive se ajunge la izotopi ai Cf. Iradiind cîteva kg de ^{239}Pu în flux de 10^{15} n/cm^{2}s un timp îndelungat se poate ajunge la Cf în cantități de ordinul gramelor. Masele izotopice întîlnite în aceste produse sînt: 249, 250, 251, 252. Din reacții nucleare cu ionii grei în ținte diverse se pot de asemenea produce izotopi ai Cf. Astfel izotopii de mase 240, 241, 242 rezultă în reacții nucleare de acest fel: ^{240}Cm (α, xn) sau ^{238}U $(^{12}C, 4n)$ ^{246}Cf.

Reacțiile de transfer cu ionii grei, de natura celor menționate, diferă funcție de energia care intervine. Sub bariera lui Coulomb predomină transferul unui nucleon. La valori peste bariera lui Coulomb procesul este complex iar numărul de nucleoni transferați este supraunitar însă randamentul scade odată cu numărul lor. Reacțiile de transfer cu ^{238}U, asemănătoare cu cele deja discutate, au loc la energii sub bariera lui Coulomb: ^{238}U $(^{12}C, \alpha\ 4n)$ ^{242}Cm și ^{244}Cm $(^{12}C, {}^{8}Be\ 2n)$$^{246}Cf$ și mult sub bariera emisiei α sau ^{8}Be din nucleul compus. O presupunere ar fi că în apropierea nucleului, ^{12}C s-ar divide în $\alpha + {}^{8}Be$, un fragment fiind absorbit de nucleu iar celălalt emis.

Reacțiile termonucleare, asupra cărora se va mai reveni, care caracterizează eliberarea enormă de energie din bomba cu hidrogen, (fuziunea nucleelor ușoare D + D, D + T) au loc în soare și în stele, menținînd astfel luminozitatea ca și energia emisă. Reacțiile termonucleare care au loc în stele pot proveni din: arderea hidrogenului, arderea heliului, arderea carbonului, oxigenului. În stele pot avea loc reacții nucleare

cu neutronii în care aceștia sînt captați în lanț ajungînd la izotopi cu surplus neutronic iar la un moment dat au loc dezintegrări β^-. Produșii rezultați sînt apoi supuși din nou bombardamentului neutronic etc. Așadar datorită lui n masa crește treptat iar datorită dezintegrării β^- crește valoarea lui Z. Astfel de sinteze s-ar termina la Bi și Po care formează o barieră în calea continuării reacțiilor de captură, prin dezintegrarea α de viață scurtă caracteristică celor două elemente. Dar în timp ce în stelele obișnuite, captura neutronică are loc într-un timp lung comparabil cu dezintegrarea β, în supernovae procesul este invers. În supernovae au loc capturi neutronice și dezintegrări β^- dar procesul nu are loc după linia stabilității β^- ci indică prezența nuclizilor de viață scurtă foarte bogați în neutroni. După explozia inițială, nuclizii care iau naștere se dezintegrează de obicei prin emisie β^- pînă se atinge un produs stabil. În procesele de sinteză amintite, într-un interval de timp foarte scurt, există alternativa trecerii barierei Bi-Po. În aceste procese nu apar dezintegrări α de viață scurtă și astfel se pot forma elemente mai grele. Prin acest mecanism s-ar explica existența Cf și în special ^{254}Cf care se dezintegrează cu un $T_{1/2} = 60,5$ d prin *fs* (fisiune spontană). Timpul de înjumătățire menționat corespunde perfect cu dezintegrarea exponențială a luminii emise de supernovae tip I. Izotopul ^{254}Cf este un produs endotermic, care reține energie din procesul exploziei. Sinteza ^{254}Cf este dificil de explicat căci mecanismul descris ar necesita 200 capturi neutronice într-un interval scurt de 10—100 s la un flux de $4 \cdot 10^{32}$ n/cm^{2}s sau 10^{24} n/cm^3 — o densitate neutronică enormă. Reacțiile nucleare obișnuite nu explică acest flux neutronic, căci ei s-ar pierde în reacții (n, p). Explicația s-ar datora unei densități enorme atinsă de stea, cînd nucleele de masă medie ar capta electroni și ar emite neutroni. Limita proceselor descrise ar fi în jurul lui $A = 260$ și s-ar datora fisiunii.

Ca o paranteză a proceselor termonucleare două teorii actuale ar explica existența universului. Una din ele ar enunța că Universul de acum ar fi fost aproximativ același și în trecut fără schimbări substanțiale. Cea de a doua teorie a „exploziei inițiale" *(Big Bang)* a unei sfere imense de temperatură enormă ar duce la fragmentele care s-au răcit treptat.

^{244}Cm bombardat cu ioni de ^{8}Be sau ^{13}C la diverse energii duc la izotopii: ^{245}Cf, ^{246}Cf etc. În exploziile termonucleare s-a stabilit prezența izotopilor Cf avînd masele cuprinse între 249—255.

O proprietate interesantă a izotopilor Cf este fisiunea spontană mult mai accentuată comparabil cu celelalte moduri de dezintegrare.

Dintre izotopii mai importanți ai Cf se amintesc următorii: ^{244}Cf (19,4 min, α); ^{245}Cf (43,6 min, CE, α); ^{246}Cf (35,7 h, α, *fs*); ^{247}Cf (2,45 h, CE); ^{248}Cf (350 d, α, *fs*); ^{249}Cf (360 a, α, *fs*); ^{250}Cf (13,2 a, α, *fs*); ^{251}Cf (892 a, α); ^{252}Cf(2,65 a, α, *fs*); ^{253}Cf (17,6 d, β^-); ^{254}Cf (60, 5d, *fs*). Acesta din urmă emite pentru fiecare act de fisiune 4 neutroni. Pentru

^{252}Cf, energia medie a fragmentelor la fisiune este 182 MeV iar maximele randamentelor la mase de 107 și 141 sînt de 6,2%. Numărul mediu de neutroni este de 3,86 per fisiune. Așadar ^{252}Cf poate fi o sursă importantă de neutroni care emite cca $3 \cdot 10^9$ n/mg · s.

11.2. SEPARAREA CHIMICĂ A CALIFORNIULUI

În alternativa că s-a iradiat o țintă de Cm ca Cm_2O_3 separarea Cf indus în reacțiile nucleare discutate se poate face dizolvînd ținta în 6 M HNO_3 și adăugînd La^{3+} purtător. În continuare se precipită $La(OH)_3$ care va antrena curidele și o parte din PR. Hidroxidul se dizolvă în $HClO_4$ iar soluția este trecută pe rășină cationică Dowex 50 în forma NH_4^+. Eluția se face așa cum s-a mai văzut la celelalte actinide, cu citrat de amoniu la *p*H 3,5 și 87°C. În condițiile de lucru stabilite Cf se separă primul. Alți eluenți folosiți sînt lactatul și hidroxiizobutiratul. Californiul trivalent formează specii complexe cu liganzii amintiți și de asemenea și cu EDTA care este și el utilizat ca eluant, în sistemul amintit. Californiul trivalent mai poate fi eluat de pe aceeași rășină cu 13 M HCl înaintea lantanidelor și a Bk. Acidul clorhidric concentrat formează cu Cf III specii anionice care pot fi absorbite pe o rășină din aceeași clasă. Separarea între Cf, Bk, Am și Cm este astfel posibilă.

Californiul trivalent formează o specie complexă monosulfat similar cu Am III și Cm III iar cu ionul acetat o specie monoacetat.

Separarea Cm-Cf se mai poate face cu ajutorul extracției cu solvenți organici ca TBP-ul. Un extractant mai eficace este HDEHP. Procedeul Hepex permite separarea Am, Cm, Cf. Cromatografia de extracție folosind HDEHP depus pe o coloană cu cellite permite separarea netă între: Am III, Cm III, Bk III, Cf III, Es III și Fm III, eluînd cu 0,36 M HNO_3. Eluția are loc în ordinea lui Z. În mod similar Am, Cm, Cf (trivalente) s-au separat pe o coloană umplută cu teflon 6 pe care s-a depus 1 M HDEHP în heptan. Eluția se efectuează cu 0,3 M și 4 M HNO_3. Separarea netă a ^{252}Cf de ^{244}Cm se face printr-un procedeu similar. Cromatografia de extracție se poate folosi la separarea actinidelor trivalente între ele. În general se folosește HDEHP însă există și alți extractanți care realizează separări eficiente. Americiul se poate separa de Cf cu ester 2-etilhexil benzenfosfonic ca eluent folosind 1,9 M HCl pentru primul element și 6 M HCl pentru al doilea.

Extracția Cf^{3+} se mai poate efectua cu TBPO din mediu de HNO_3 după un mecanism care reamintește extracția altor actinide prin solvatare. Dependența lui D de concentrația HNO_3 atinge un maxim la cca 0,3 M HNO_3.

Curba distribuției Cf funcție de concentrația HNO_3 pentru TBP pur extractant prezintă o aplatizare începînd de la cca 1 M HNO_3 dar apoi crește apreciabil la 10 M HNO_3. La distribuția Cf funcție de con-

centrația HNO_3 pentru 30% TBP, faza apoasă conținînd $Al(NO_3)_3$ prezintă o alură diferită. Valoarea lui D scade treptat cu creșterea concentrației HNO_3. Extracția Cf III din faza apoasă conținînd acid lactic și DTPA, de către HDEHP, scade cu creșterea valorii *p*H-ului, comportare ce poate fi aplicată la separarea de Am III și Cm III.

Separarea Cf, Es, Fm de Am și Cm se poate face din mediu de HCl cu ajutorul HDEHP.

Introducerea aminelor la separarea actinidelor între ele a dus la stabilirea diverselor procedee prin care se pot separa elementele seriei. Într-un astfel de procedeu folosind tridecilamina (TDA) în dietilbenzen actinidele trec în faza organică din cea apoasă nitrică. Reextracția se face în mediu de 12 M LiCl cînd PR trec în faza apoasă iar prin extracție cu amină, Cf trece în faza organică. În procesul reextracției cu 9,5 M LiCl se separă în faza apoasă Am + Cm.

Tendința Cf III la amalgamare este similară cu a Es dar mai mare decît a Pu, Am, Cm, Bk în aceeași ordine.

Un studiu efectuat de Guseva și Tikhomirova privind separarea transplutonienelor pe anioniți macroporoși, folosind soluții alcoolice de HNO_3 și acizi carboxilici au dus la stabilirea unor factori de separare apreciabili pentru Am-Cm. În cazul rășinii anionice Dowex 1 X 8 și soluții alcoolice-nitrice de acizi carboxilici, coeficienții de distribuție depind de concentrațiile reactanților amintiți, stabilindu-se condiții optime în care separarea Cm-Cf este posibilă. De asemenea pentru anioniții macroporoși, echilibrul este atins mai repede dar coeficienții de distribuție sînt mai mici. Cu toate că selectivitatea este mai mică, factorii mari de separare obținuți în mediul amintit duc la concluzia că transplutonienele pot fi obținute fără interferențe. Astfel Cf poate fi separat de Cm din soluție de 0,5 M acid izobutiric + 0,05 M HNO_3 + 90% CH_3OH pe anionit AB-29P și Dowex 1 X 8.

11.3. COMPORTAREA CHIMICĂ

Mare parte din proprietățile chimice ale Cf au fost deja discutate. Trebuie subliniat că starea de valență este întotdeauna 3+. Prin oxidare electrolitică s-a emis ipoteza existenței lui în stare pentavalentă. Pătura electronică $5f$ este pe jumătate completată.

Californiul este solubil în acizii minerali și este antrenat de fluoruri și oxalați insolubili. LaF_3 va antrena cu ușurință CfF_3 din mediu acid în prezența PR și a Th care sînt de asemenea coprecipitate. Trifluorura de ytriu poate fi întrebuințată în locul LaF_3. Coprecipitarea Cf se poate face ca hidroxid pe $La(OH)_3$ sau hidroxizi de Am, Cm din mediu azotic. Precipitarea se face cu NaOH. În lipsa anionilor complexanți, Cf III este precipitat cu ușurință de către hidroxizii alcalini și NH_4OH.

Californiul formează specii complexe de tip chelatic cu β-dicetone. Nitrilotriacetatul complexează Cf III, proces stabilit prin extracție

cu TTA ca și prin schimb ionic. Specia complexă obținută cu DTPA este mai stabilă decît cea corespunzătoare Bk, dependența crescînd cu *A*.

Californiul poate fi redus de la starea de valență III la II cu ajutorul Mg dar numai din soluție alcoolică 7 M HCl, comportare stabilită folosind $SmCl_2$ ca purtător care este obținut sub forma divalentă în condiții de lucru asemănătoare.

11.4. COMPUȘII CHIMICI ÎN STARE SOLIDĂ AI CALIFORNIULUI

Oxizii

Un oxid al Cf de formulă Cf_2O_3 s-a preparat prin arderea unei rășini la 1200°C pe care în prealabil s-a depus Cf III. După acest proces este necesar un tratament termic la 600° în atmosferă de H_2.

Dioxidul sau CfO_2 se obține prin calcinarea hidroxidului sau al unui alt compus al Cf.

Hidroxidul Cf III se obține prin precipitare cu NH_4OH din soluție apoasă. Aspectul acestui produs este gelatinos, ca și la alte actinide.

Halogenurile californiului

Trifluorura CfF_3 se prepară pornind de la hidrat sau Cf_2O_3 prin fluorurare cu HF la 400°C. Obținerea unei fluoruri hidratate este posibilă dacă în soluția acidă a ionului Cf^{3+} se adaugă HF cînd precipită produsul amintit.

Triclorura de formulă $CfCl_3$ rezultă în reacția dintre Cf_2O_3 și HCl la 500°C. Compusul obținut este dimorf și higroscopic.

Tribromura este preparată prin acțiunea HBr la 800°C asupra oxidului, iar CfI_3 rezultă în condiții similare dar cu HI la 650°C.

Tetrafluorura CfF_4 sub forma cristalizată în sistemul monoclinic se obține prin oxidarea CfF_3 cu F_2 la temperatura de 500°C.

Alți compuși ai californiului

Californiul trivalent se poate precipita ca oxalat din mediu de 0,1 M HNO_3 prin adăugare de acid oxalic. Produsul rezultat are însă o stabilitate redusă.

Californiul sub diverse forme solide dar incluzînd ^{252}Cf este utilizat ca sursă intensă de neutroni căci conform celor discutate în partea inițială a acestui capitol acesta se dezintegrează prin fisiune spontană. Neutronii obținuți pot fi folosiți în determinări analitice sensibile fie prin absorbție dar mai frecvent prin activare cînd produsele radioactive induse în ținta bombardată se măsoară cu contorii asociați cu spectrometria γ. Același lucru este valabil în prospectări geologice.

Capitolul 12

EINSTEINIU

Primul izotop al Es a fost descoperit în 1952 în produsele unei explozii termonucleare (Mike). În cercetările efectuate la Berkeley, Argonne, Los Alamos, s-a stabilit prezența ^{253}Es cu $T_{1/2} = 20$ d.

12.1. OBȚINEREA ȘI PROPRIETĂȚILE NUCLEARE ALE EINSTEINIULUI

Iradierile în flux intens de neutroni (ca în cazurile precedente) a cîtorva kg de ^{239}Pu duc la obținerea unor transplutoniene în care se găsesc mg Es ca ^{254}Es. Aceste elemente rezultă în capturi și dezintegrări β^- succesive. Izotopul amintit ^{254}Es are $T_{1/2} = 276$ d și emite radiații α. Izotopul menționat are un izomer de 39,3 h.

În studii ulterioare, folosind ca particule bombardante ioni grei, s-a stabilit prezența altor izotopi (toți radioactivi) ai Es cu masele cuprinse între 245—255. Într-un astfel de exemplu s-a bombardat ^{238}U cu ioni accelerați ai ^{14}N din reacție rezultînd ^{246}Es: $^{238}U\,(^{14}N,6n)^{246}Es$.

Izotopii mai importanți ai einsteiniului sînt următorii: ^{245}Es (1,3 min, CE, α); ^{246}Es (7,3 min ,CE, α); ^{247}Es(5 min, CE, α); ^{248}Es(25 min, CE); ^{249}Es (2 h, CE); ^{250}Es (8 h, CE); ^{251}Es (1,5 d, CE); ^{252}Es (401 d, α, CE); ^{253}Es (20,47 d, α, *fs*); ^{254}Es (39,3 h, 276d, α, β^-); ^{255}Es(39,8 d, α, β^-) Fisiunea spontană este prezentă la ^{253}Es și ^{255}Es.

12.2. COMPORTAREA CHIMICĂ

Comportarea chimică a Es este asemănătoare cu cea a actinidelor grele și lantanidelor superioare în special holmiul. Așa cum s-a mai menționat, prin iradieri în reactor cu flux intens de neutroni ($3\cdot10^{15} n/cm^2s$) a ^{239}Pu rezultă nu numai actinide ci și PR din procese de fisiune. În vederea separării chimice a Es se pornește de la precipitarea actinidelor trivalente și PR (PF) pe LaF_3. După separarea precipitatului se face o dizolvare în $HNO_3 + H_3BO_3$, ultimul reactiv fiind necesar pentru a lega ionul F^-. Din soluția obținută se precipită hidroxizii care apoi se dizolvă în 9,5 M HCl + 0,1 M HNO_3. Cantitatea mare de țintă Pu se elimină

trecînd soluția pe rășină anionică Dowex 1 cînd are loc reținerea lui. Separarea transplutonienelor de PR se face pe o rășină cationică Dowex 50 forma H, eluînd cu HCl concentrat procedeu deja întîlnit. Transcuridele trec înaintea PR. Separarea actinidelor între ele se face apoi pe rășină Dowex 50 cu lactat sau α-hidroxiizobutirat de amoniu.

Studii experimentale efectuate de diverși cercetători au stabilit că extracția cu solvenți organici ca TBP și HDEHP poate realiza separări similare. Distribuția Es funcție de concentrația HNO_3 pentru TBP folosit ca extractant devine apreciabilă la concentrații mari ale HNO_3.

Cromatografia de extracție, folosind HDEHP depus pe cellite într-o coloană, permite separarea Es de Fm și Md efectuînd eluția cu 0,98 M HNO_3.

Einsteiniul posedă starea de valență 3+ care este și cea stabilă în soluție apoasă. Ionii săi sînt de forma Es^{3+} avînd astfel o comportare similară cu a restului actinidelor trivalente. În soluție alcoolică de 7 M HCl poate fi redus de către Mg la starea Es II. Această comportare este similară cu cea întîlnită la unele PR ca Yb, Eu, Y. Dintre ultimele Eu și Yb pot fi reduse în condiții asemănătoare deci vor fi și ele antrenate.

Einsteiniul trivalent este coprecipitat de către LaF_3 și $La(OH)_3$.

Einsteiniul formează specii complexe cu acizii carboxilici deja întîlniți iar cu TTA rezultă un chelat.

Dintre compușii chimici mai cunoscuți care au fost preparați și studiați cristalografic se amintesc $EsCl_3$ și EsOCl.

Tendința sa la amalgamare este similară cu a Cf dar este mai mare decît a Pu, Am, Cm în ordinea amintită.

Studiile cristalografice ale lui Fujita pentru $EsCl_3$ și EsOCl prezintă o serie de dificultăți legate de cantitatea enormă de energie eliberată de ^{253}Es folosit cît și de defectele produse în cristal de cîmpul intens de radiații. Dacă însă se face un tratament termic de revenire (rapid) însoțit de o nouă sinteză a solidului are loc o micșorare a dezordinii în rețea și se obțin spectre de difracție acceptabile. Liniile de difracție apar doar la peste 400°C deci probele se încălzesc. La 450°C nu apar linii de difracție pentru $EsCl_3$ deci sarea se află ca topitură.

Din astfel de studii s-a stabilit pentru $EsCl_3$ (425°C) o structură hexagonală de tip UCl_3 iar pentru EsOCl o structură tetragonală de tip PbFCl (430°C). Parametrii de rețea se pot calcula la 20°C.

Raza ionică stabilită pentru Es^{3+} este de 0,97 Å.

Prin studii de rezonanță paramagnetică electronică s-a stabilit existența Es^{2+} în CaF_2. Dacă în cazul lantanidelor întreaga serie de elemente se poate stabiliza sub forma ionilor divalenți în CaF_2 nu aceeași comportare a putut fi evidențiată pentru actinide. Ionul Es^{2+} este mai ușor stabilizat în CaF_2 decît elementele care se află înaintea sa.

Studiul spectrelor de absorbție ale Es^{3+} în mediu HCl a permis evidențierea a 7 linii care s-au comparat cu nivelele de energie joasă $5f^{10}(Es^{3+})$ stabilind o concordanță parțială cu calculele teoretice.

Capitolul 13

FERMIU

13.1. INTRODUCERE

^{255}Fm a fost descoperit odată cu Es în produsele unei explozii termonucleare efectuată în SUA ca și într-o reacție nucleară studiată la Stockholm în 1955: $^{238}U\,(^{16}O,4\,n)\,^{250}Fm$

13.2. PROPRIETĂȚI NUCLEARE ȘI OBȚINEREA FERMIULUI

O altă metodă întîlnită la elementele anterioare, privind producerea Fm, pornește de la iradierea cu neutroni lenți a cîtorva kg ^{239}Pu în flux mare, cînd prin capturi și dezintegrări β^- succesive se poate ajunge pînă la Fm. În acest mod s-au obținut izotopi ai Fm avînd masele cuprinse între 254—256. Trebuie subliniat că prin această metodă, obținerea elementelor noi este destul de nefavorabilă deoarece se trece prin emițători α de viață scurtă sau prin nuclizi care suferă fisiune spontană. Producerea acestora în bombe nucleare este mult mai probabilă decît în reactorul nuclear. ^{257}Fm de 80 d este cel mai greu nuclid preparat pe această cale atît în reactor cît și în explozii nucleare. Studiile experimentale, efectuate în reacțiile nucleare cu ionii grei au completat cunoștințele asupra izotopilor acestui element. În acest mod s-au preparat artificial izotopii Fm cu mase cuprinse între 248—257. În lucrările experimentale s-au folosit ținte diferite ca: ^{238}U, ^{249}Cf, ^{242}Pu etc. iar ca particule bombardante ioni grei ca: ^{16}O, ^{9}Be. Izotopii preparați sînt în general de viață scurtă, cu excepția celui amintit și a ^{253}Fm cu $T_{1/2}$ de 3 d iar ^{254}Fm are o viață de 3,24 h pentru emisia α și 246 d pentru fisiunea spontană. Fenomenul fisiunii spontane întîlnit și la alte actinide devine tot mai important pe măsură ce crește Z. Fisiunea spontană este o caracteristică importantă a acestui element iar procesul ca atare s-a studiat în vederea stabilirii distribuției masei și energiei. ^{257}Fm a fost produs în cantități suficiente pentru efectuarea lucrărilor stabilindu-se din măsurători o distribuție asimetrică masă-randament. În același timp însă s-a observat și un număr de evenimente simetrice care este mai mare decît la ^{252}Cf și ^{254}Cf iar energia cinetică crește uniform spre fisiunea simetrică. Fisiunea indusă a ^{257}Fm indică o simetrie mai mare decît fisiunea spontană. Raportul dintre fisiunea

simetrică şi asimetrică creşte cu energia de excitare comportare care sa mai întîlnit şi la alte actinide. În cazul ^{256}Fm fisiunea asimetrică predomină spre deosebire de ^{257}Fm unde există o situaţie inversată. Pornind de la efectul păturilor, teoria prevede pentru ^{257}Fm o fisiune simetrică.

Rezultatele discutate în cazul fisiunii ^{257}Fm aduc contribuţii la completarea teoriei privind existenţa unei bariere la fisiune caracterizată prin două cocoaşe. Studiile s-au efectuat cu ajutorul ^{257}Fm obţinut într-o explozie termonucleară subterană. În cazul acestui izotop predomină dezintegrarea α în timp ce fracţiunea atribuită fisiunii spontane (*fs*) este redusă.

Lucrările experimentale au stabilit că $T_{1/2}$ la *fs* pentru nuclizi cu $N > 152$ scade apreciabil odată cu mărirea lui N, tendinţă uşor de presupus dacă se studiază fig. 5.7. Datorită acestei comportări s-a considerat mult timp că nu ar fi posibilă existenţa nuclizilor cu mai mult de 157 neutroni. În ultimii ani s-a obţinut pe cale experimentală ^{258}Fm cu $T_{1/2}$ la *fs* de 380 μs ca dealtfel şi ^{259}Fm, adică nuclizi cu N de 158 şi respectiv 159. Presupunerea că efectul perturbant al subpăturii $N = 152$ nu s-ar extinde la valori ale lui $N > 157$ s-au confirmat prin ^{258}Fm şi ^{259}Fm. Nuclidul ^{258}Fm s-a obţinut bombardînd ^{257}Fm cu deuteroni de 12,5 MeV într-o reacţie de tip (d, p) iar produsele au fost puse în evidenţă cu o aparatură specială. Un timp de înjumătăţire atît de scurt pentru *fs*, în discordanţă cu teoria, în cazul ^{258}Fm, duce la concluzia (Hulet et al) că nuclizii grei de tip par-par sînt foarte instabili faţă de *fs*. Aşadar pînă la atingerea regiunii (insulei) de stabilitate (Z probabil 114), existenţa unor nuclizi cu $N > 158$ va fi greu de stabilit. Lucrările lui Hoffman et al. duc însă la descoperirea ^{259}Fm, care de fapt este nuclidul cu cel mai mare număr de neutroni cunoscut ($N = 159$). Nuclidul ^{259}Fm a fost obţinut într-o reacţie nucleară de tip (t, p) prin bombardarea ^{257}Fm cu ioni de tritiu acceleraţi la 16 MeV. Detecţia produselor induse s-a bazat pe captarea componentelor de recul şi apoi măsurarea rapidă a PF stabilind totodată şi energia lor. Foiţele pe care se captează nuclizii sînt fixate pe o roată verticală care se roteşte periodic între detectori de Si(Au). După o rotaţie, foiţa se află din nou în faţa ţintei colectînd noi produşi etc. Iradierea cît şi măsurarea se fac continuu. În urma prelucrării datelor însoţită de o separare prin schimb ionic şi eluînd cu α-hidroxiizobutirat s-a stabilit prezenţa ^{256}Fm de 157 min. dezintegrîndu-se în mare parte prin *fs*. Prin măsurători în coincidenţă şi stabilirea energiilor PF se trag concluzii asupra lui ^{259}Fm mai ales în primele 3 s (eliminarea ^{256}Fm).

Masele asociate cu energia mare distribuită în jurul lui 229 MeV se află în special la aproximativ 130—132. Atît energia cinetică totală cît şi simetria fragmentelor la fisiune cresc atunci cînd se trece de la ^{256}Fm la ^{258}Fm.

Izotopii mai importanți ai Fm cu proprietățile lor nucleare sînt: ^{248}Fm (38 s, α); ^{249}Fm (2,6 min, CE, α); ^{250}Fm (30 min, α); ^{251}Fm (7 h, CE); ^{252}Fm (23 h, α); ^{253}Fm (3,0 d, CE, α); ^{254}Fm (3,24 h, α, *fs*); ^{255}Fm (20,1 h, α, *fs*); ^{256}Fm (2,62 h, α, *fs*); ^{257}Fm (80 d, α).

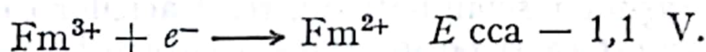
Din măsurători de moment magnetic (fascicul atomic de rezonanță magnetică) efectuate asupra lui ^{254}Fm, a stării fundamentale atomice pentru atomul neutru, s-a stabilit structura electronică a elementului în stare fundamentală ca fiind $5f^{12}7s^2$ ($^3H_6$).

13.3. COMPORTAREA CHIMICĂ A FERMIULUI

Studiile privind comportarea Fm s-au făcut cu cantități de element la scară trasoare astfel că a fost necesară aplicarea unei tehnici speciale. Separarea Fm III se efectuează de obicei prin metode descrise anterior adică prin schimb ionic. Ținta bombardată adusă în soluție se absoarbe pe Dowex 50 (rășină cationică) după care are loc eluția la 87°C cu reactivii deja întîlniți la actinidele trivalente: citrat, lactat, α-hidroxiizobutirat.

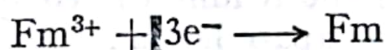
Fermiul trivalent poate fi amalgamat de Hg-Li sau Hg-Na iar tendința la amalgamare a acestuia este mai mare decît la restul actinidelor trivalente.

Fermiul trivalent ca și Cf III și Es III poate fi redus de Mg din soluție 7 M HCl etanolică la starea Fm II. Procesul amintit a fost stabilit urmărind cantitatea antrenată de $SmCl_2$ precipitat și comparînd cu comportarea Eu^{3+} și Yb^{3+} în același sistem. Trasorul folosit a fost ^{252}Fm stabilind totodată potențialul de oxi-reducere standard:



$$Fm^{3+} + e^- \longrightarrow Fm^{2+} \quad E \text{ cca } -1{,}1 \text{ V.}$$

Într-o metodă polarografică asociată cu datele precedente și folosind ^{255}Fm ca trasor s-a stabilit valoarea de −1,95 V pentru:



$$Fm^{3+} + 3e^- \longrightarrow Fm$$

Fermiul trivalent este antrenat de către LaF_3 folosit ca purtător comportare întîlnită la actinidele trivalente și la unele tetravalente. În loc de LaF_3 se poate folosi CeF_3 sau YF_3.

Prin introducerea KOH într-o soluție clorhidrică conținînd La^{3+} și Fm^{3+} are loc precipitarea $La(OH)_3$ care antrenează complet și pe celălalt element. Comportarea este similară și pentru mediul azotic.

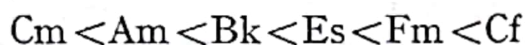
Fermiul trivalent formează complecși cu acizii carboxilici care au fost utilizați în procedeele de separare a actinidelor între ele. Hidroxiizobutiratul este frecvent întîlnit în astfel de separări iar valoarea lui log β (constanta de stabilitate) crește cu Z pentru actinidele trivalente.

Fermiul trivalent poate fi extras de către TBP din medii concentrate de HNO_3 iar HDEHP-ul din soluții nitrice de concentrații moderate.

Cu ajutorul HDEHP se pot efectua separări nete între Cf, Es, Fm, sau Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm. Procedeul Talspeak permite separarea netă a actinidelor trivalente de lantanide din mediu apos conţinînd un acid carboxilic şi aminopoliacetic folosind ca extractant HDEHP. În faza organică trec lantanidele iar actinidele trivalente rămîn în faza apoasă sub forma complexată. O separare a Cf, Es, Fm de Am, Cm trivalente se poate face cu HDEHP din mediu clorhidric.

Cromatografia de extracţie, întîlnită şi la celelalte actinide, este deosebit de eficace în separări de acest gen folosind ca extractant HDEHP depus într-o coloană pe un suport potrivit. În acest sistem extracţia creşte cu *Z*. Astfel separarea ^{255}Fm obţinut prin *„milking"* (dezintegrare) din ^{253}Es conţinînd ^{254}Es şi ^{255}Es se face cu HDEHP depus pe cellite şi eluînd cu 0,4 M HNO_3 pentru Es şi 1 M pentru Fm. Cromatografia de eluţie permite separări efectuate între Cf-Fm sau Fm-Md, precum şi multe alte variante posibile.

Separarea transplutonienelor trivalente se mai poate face cu ajutorul aminelor. Determinări experimentale din mediu de HCl au stabilit o dependenţă pentru coeficienţii de distribuţie, de puterea a doua funcţie de concentraţia extractantului, şi a treia funcţie de activitatea Cl^-. Tendinţa la extracţie este următoarea:



$$Cm < Am < Bk < Es < Fm < Cf$$

Separarea per grup între actinide şi lantanide este de asemenea posibilă.

Aminele cuaternare (săruri) extrag mai bine actinidele decît aminele terţiare dacă procesul are loc din mediu nitric.

În cazul răşinilor schimbătoare, rolul acizilor carboxilici ca eluenţi a mai fost discutat ca şi posibilitatea separării lantanidelor de actinide per grup. Procesul separării are loc pe Dowex 50 cu soluţii 20% etanol saturate în HCl. În cazul actinidelor există o variaţie a gradului de complexare cu Cl^- şi anume tendinţa la complexare creşte cu *Z*. Aşadar efectul cel mai pronunţat apare la Fm.

Potenţialele standard de electrod pentru o serie de actinide (Am-Fm) s-au bazat pe radiopolarografie. Cunoaşterea acestor valori prezintă interes pentru stabilirea unor funcţii termodinamice şi de aici corelaţii între nivelele energetice electronice în atom. Radiopolarografia se bazează pe activitatea depusă pe electrodul picătură care la rîudul ei este proporţională cu cantitatea de ioni reduşi. Determinările experimentale au stabilit că Fm se află ca Fm II la electrodul (catod) cu picătură de Hg. Lucrînd în prezenţa unui agent de complexare potrivit, procesul de reducere se termină la metal.

Capitolul 14

MENDELEEVIU

Din cele discutate pînă în prezent s-a remarcat faptul că transuranele s-au putut prepara în reactorul nuclear prin bombardament neutronic. Ultimele transplutoniene trivalente s-au obţinut în condiţii similare dar în flux intens de neutroni. O parte din ele, izotopi ai Fm, au fost puse în evidenţă în explozii termonucleare. În ultimul caz unde fluxurile de neutroni sînt extrem de mari, s-ar putea încă produce izotopi ai elementelor grele chiar dincolo de Fm. Astfel de produşi ar avea un exces mare de neutroni şi deci o viaţă mai lungă decît izotopii aceloraşi elemente produse prin bombardament cu ioni grei care sînt deficienţi în neutroni.

Începînd însă cu Md, iradierile cu neutroni în flux intens, obţinuţi în reactorii nucleari, nu mai pot produce elemente grele din cauza vieţii foarte scurte a produsului. Elementele cu $Z > 100$ s-au produs deci numai prin bombardament cu ioni grei.

14.1. OBŢINEREA ELEMENTULUI

Reacţiile nucleare cu ionii grei presupun iradierea unor ţinte în care bariera lui Coulomb este apreciabilă şi pentru acest motiv este necesară o energie suficientă pentru a provoca procesul. Ţintele folosite sînt formate din elemente grele. Prin ioni grei se înţeleg particule mai mari decît α.

Reacţiile cu ioni grei pot avea loc prin mecanismul nucleului compus sau printr-un mecanism de transfer. Pentru a exemplifica, prin mecanismul nucleului compus are loc reacţia: $^{238}U\ (^{12}C,\ 4n)^{246}Cf$ iar un exemplu de transfer: $^{27}Al\ (^{16}O,\ ^{15}N)\ ^{28}Si$.

În reacţiile nucleare care au loc prin mecanismul nucleului compus, particula bombardantă aduce cu ea în nucleul compus, care ia naştere, atît energia cinetică cît şi cea de legătură. Nucleul compus format se află într-o stare energetică superioară. Energia adusă de particula incidentă se distribuie între toţi nucleonii statistic, fără ca unul să aibă suficientă energie de a părăsi nucleul. Nucleul compus are o viaţă

„lungă", de cca 10^{-18} s, și „uită" de modul în care s-a format. La energii de cîțiva MeV mulți nucleoni vor fi excitați la nivele situate mult deasupra celui fundamental, nucleul conținînd o energie rotațională și vibrațională apreciabilă. La energii de excitare mari vor exista un număr mare de nivele, foarte apropiate, a căror lărgime crește ducînd chiar la suprapunerea lor, astfel că starea cuantică a nucleului nu mai este perfect definită. Numărul de configurații între care va oscila nucleul va fi foarte mare. După timpul amintit urmează dezintegrarea nucleului compus. Procesul are loc pe diverse căi, funcție de energia care intervine, cu emisia de particule, cuante γ etc., rolul barierii fiind important.

În cazul ionilor grei, reacțiile care au loc prin mecanismul nucleului compus au un randament cu atît mai mare cu cît energia de bombardare care depășește formarea nucleului compus este mai mică. În aceste condiții atît evaporarea neutronilor cît și fisiunea au loc la o scară redusă. În domeniul elementelor grele există o barieră Coulomb de cca 5 MeV per nucleon (cu ionul greu) iar secțiunea eficace devine apreciabilă doar în domeniul energiilor situate aproape de barieră și urcă pînă la cca 10 MeV (nucleon). La barieră nucleul compus posedă o energie de excitare de cca 40 MeV pentru toate reacțiile cu ioni grei de la Th în sus, deci se evaporă cca 4 neutroni. La energii peste barieră se pot emite 5—7 neutroni, ajungîndu-se la un maxim.

Cu toată asemănarea care există cu reacțiile obișnuite (nucleu compus) există și o diferență apreciabilă prin faptul că ionul greu cedează o mare parte din momentul unghiular (cca 50 unități) nucleului compus. O consecință imediată rezultă în producerea izomerilor cu spin mare.

Sikkeland și alții presupun formarea unui nucleu compus din ținta și ionul greu excitat, într-o astfel de reacție, urmată de dezexcitarea lui prin emisie de neutroni sau fisiune. Procesul are loc statistic iar în reacția nucleară cu ionul greu secțiunea eficace σ_x este dată de:

$$\sigma_x(E_I) = \prod_{i=l}^{x} \left[\frac{\Gamma_n}{\Gamma_n + \Gamma_f}\right] \sum_{l=0}^{l_c} \sigma_1(E_I) \cdot P_x(E^*, l)$$

σ_x este secțiunea eficace pentru reacția nucleară (IG, xn) la energia ionului greu E_I, σ_1 este secțiunea parțială pentru formarea nucleului compus pentru unda parțială la E_I. iar P_x probabilitatea pentru emisia a x neutroni din nucleul compus cu momentul unghiular l și energia de excitare E^*. Undele parțiale se însumează de la $l = 0$ la $l = l_c$, în care l_c este distanța maximă între țintă și particulă care permite formarea nucleului compus. Γ_n și Γ_f sînt lărgimile nivelelor la emisie de neutroni și fisiune. Aici se presupune că particulele cu sarcină, din cauza barierii de potențial, nu se pot evapora. Nu întotdeauna teoria coincide cu datele experimentale, complicația apare la competiția între neutronii emiși și fisiune. Secțiunea eficace este maximă la ținta cea

mai grea bombardată cu ionul cel mai uşor. Secţiunea eficace scade cu 1/100, cînd se trece de la C la O la Ne.

În 1955 Ghiorso et al. în SUA obţin ^{256}Md din reacţia nucleară ^{253}Es (α, n) ^{256}Md. Acest izotop prin CE trece în ^{256}Fm. Un alt izotop obţinut ^{255}Md în reacţia nucleară ^{253}Es (α, $2n$) ^{255}Md a fost utilizat în cercetările privind comportarea elementului.

Bombardînd ^{253}Es(^{255}Es) cu helioni de 38 MeV ia naştere nuclidul ^{258}Md de 54 d timp de înjumătăţire.

În ce priveşte reacţiile de transfer acestea pot avea loc în diverse moduri. La energii situate sub bariera lui Coulomb predomină transferul unui nucleon. La valori mai mari decît bariera de potenţial procesul de transfer este complex iar numărul de nucleoni transferaţi este supraunitar iar randamentul scade odată cu numărul nucleonilor transferaţi. Exemple asupra acestui mecanism au fost redate la californiu. Izotopii mai importanţi ai Md cu caracteristicile lor sînt următorii: ^{255}Md(27min, α, CE), ^{256}Md(1,3h, α, CE); ^{257}Md(4,8h, α, CE); ^{258}Md(54d, α).

14.2. COMPORTAREA CHIMICĂ ÎN SOLUŢIE

Mendeleeviul se află în soluţie sub forma trivalentă care este starea sa stabilă. Mendeleeviul trivalent poate fi redus la starea divalentă care se separă de prima prin antrenare cu $BaSO_4$. Separarea Md III de Md II se mai realizează prin extracţie cu HDEHP. Iniţial s-a presupus că Md III poate fi redus la Md I cu Mg din soluţie 7M HCl alcoolică. Lucrări recente efectuate de Hulet folosind Sm II reducător în soluţie alcoolică cu ^{256}Md trasor antrenat pe diverse precipitate (SmF_2, CmF_3, $SmCl_2$, RbCl etc.) şi studii comparative privind coprecipitarea altor elemente (Es, Fm, Eu, Sr, Y, Cs) indică prezenţa Md II. Alte lucrări de natură electrochimică confirmă existenţa Md II şi lipsa Md I. Reducerea Md III la Md II se poate face din mediu de HCl de către: Eu II, Cr II, Yb II. Produsul este antrenat pe $BaSO_4$. Din acelaşi mediu clorhidric reducerea Md III la Md II de către Ti III se face parţial. Încercări de a oxida Md III la stări superioare nu au dat rezultate. Din soluţie acidă Md III este antrenat de LaF_3. În soluţia care conţine ioni Md^{3+} şi La^{3+} prin adăugare de KOH precipită $La(OH)_3$ care antrenează şi Md.

Cromatografia de extracţie cu HDEHP este practic tot atît de eficace la separarea actinidelor trivalente ca şi schimbul ionic cu răşini cationice şi acizi carboxilici eluenţi. Prin metoda eluţiei cromatografice cu HDEHP depus pe Kel-F şi eluînd cu soluţii acide cu caracter oxi-reducător s-a determinat potenţialul standard pentru sistemul Md III/Md II 0,2V.

Printr-un procedeu similar aplicat la Dubna s-a separat ^{252}Fm de ^{256}Md eluînd cu 1 M HCl de pe o coloană cromatografică pe care s-a aflat depus HDEHP pe silicagel hidrofobizat. Separarea Es, Fm, Md s-a

efectuat de pe suport pe cellite cu același extractant depus în coloană dar eluînd cu soluții acide de 0,98 M HNO_3.

Separarea Md III de celelalte actinide trivalente pe rășină cationică Dowex 50 cu α-hidroxiizobutirat eluent a mai fost întîlnită în această lucrare. Un alt eluent care a dat rezultate similare a fost lactatul de amoniu cu ajutorul căruia s-a separat Md III de alte actinide sau chiar de PF. Factorii de separare atît în cazul hidroxiizobutiratului cît și lactatului, în raport cu Cm, sînt acceptabili. În procesul separării temperatura joacă un rol favorabil. Îmbunătățirea efectului de separare s-a făcut prin introducerea unor coloane care lucrează sub presiune și la temperatura de 80°C menținute riguros constante. În aceste condiții se pot folosi coloane mult mai lungi iar efectul separării este și el mai mare. Astfel de procedee se aplică astăzi nu numai la scară trasoare ci și la cantități mai mari de actinide.

Dacă se consideră ca referință Cm pentru care factorul de separare este 1 atunci în cele ce urmează se dau factorii de separare în cazul α-hidroxiizobutiratului pentru actinidele trivalente: Am 1,45, Bk 0,45, Cf 0,21, Es 0,14, Fm 0,073 și Md 0,05.

Efectuarea lucrărilor experimentale cu cantități de element la scară trasoare presupune punerea la punct a unor metode deosebit de precise asociate cu o aparatură corespunzătoare, de mare sensibilitate. Pe de altă parte trebuie să se țină seama că cea mai mare parte din determinări sînt bazate pe radiația emisă de izotopul studiat care de foarte multe ori are o viață scurtă complicînd așadar lucrurile. Astăzi aceste dificultăți au fost depășite iar metodele de experimentare au devenit deosebit de ingenioase.

Încercările de a realiza oxidarea Md^{3+} la stări superioare folosind un oxidant puternic ca BiO^{-} în mediu de HNO_3 și la temperatură ridicată un timp destul de lung nu au dat rezultate. Astfel soluția după tratamentul descris a fost extrasă cu TBP urmat apoi de HDEHP. Dacă Md s-ar fi aflat în starea de oxidare IV ar fi fost extras în condițiile de lucru, în HDEHP dar acest proces nu a avut loc. În prezența Es separarea acestor elemente nu a fost posibilă. De aici se poate trage concluzia că starea III a Md este deosebit de greu de oxidat dacă nu chiar imposibil.

Se știe că esterul HDEHP se comportă ca un schimbător lichid cationic iar afinitatea lui pentru un ion care se află în soluție acidă depinde de mărimea și sarcina ionului. Astfel un ion de Eu^{3+} poate fi reținut mult mai puternic decît Eu^{2+}. Aplicînd cromatografia de extracție cu HDEHP pentru Es, Fm, Md acestea sînt absorbite în starea trivalentă în timp ce stările inferioare eventual prezente sînt separate. Metode de acest gen asociate apoi cu coprecipitări pot elucida în final starea de oxidare a elementului pornind desigur de la o serie de similarități.

efectuat de pe suport pe cellite cu același extractant depus în coloană dar eluînd cu soluții acide de 0,98 M HNO_3.

Separarea Md III de celelalte actinide trivalente pe rășină cationică Dowex 50 cu α-hidroxiizobutirat eluent a mai fost întîlnită în această lucrare. Un alt eluent care a dat rezultate similare a fost lactatul de amoniu cu ajutorul căruia s-a separat Md III de alte actinide sau chiar de PF. Factorii de separare atît în cazul hidroxiizobutiratului cît și lactatului, în raport cu Cm, sînt acceptabili. În procesul separării temperatura joacă un rol favorabil. Îmbunătățirea efectului de separare s-a făcut prin introducerea unor coloane care lucrează sub presiune și la temperatura de 80°C menținute riguros constante. În aceste condiții se pot folosi coloane mult mai lungi iar efectul separării este și el mai mare. Astfel de procedee se aplică astăzi nu numai la scară trasoare ci și la cantități mai mari de actinide.

Dacă se consideră ca referință Cm pentru care factorul de separare este 1 atunci în cele ce urmează se dau factorii de separare în cazul α-hidroxiizobutiratului pentru actinidele trivalente: Am 1,45, Bk 0,45, Cf 0,21, Es 0,14, Fm 0,073 și Md 0,05.

Efectuarea lucrărilor experimentale cu cantități de element la scară trasoare presupune punerea la punct a unor metode deosebit de precise asociate cu o aparatură corespunzătoare, de mare sensibilitate. Pe de altă parte trebuie să se țină seama că cea mai mare parte din determinări sînt bazate pe radiația emisă de izotopul studiat care de foarte multe ori are o viață scurtă complicînd așadar lucrurile. Astăzi aceste dificultăți au fost depășite iar metodele de experimentare au devenit deosebit de ingenioase.

Încercările de a realiza oxidarea Md^{3+} la stări superioare folosind un oxidant puternic ca BiO^{-} în mediu de HNO_3 și la temperatură ridicată un timp destul de lung nu au dat rezultate. Astfel soluția după tratamentul descris a fost extrasă cu TBP urmat apoi de HDEHP. Dacă Md s-ar fi aflat în starea de oxidare IV ar fi fost extras în condițiile de lucru, în HDEHP dar acest proces nu a avut loc. În prezența Es separarea acestor elemente nu a fost posibilă. De aici se poate trage concluzia că starea III a Md este deosebit de greu de oxidat dacă nu chiar imposibil.

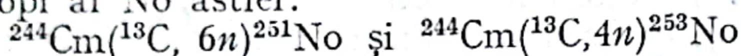
Se știe că esterul HDEHP se comportă ca un schimbător lichid cationic iar afinitatea lui pentru un ion care se află în soluție acidă depinde de mărimea și sarcina ionului. Astfel un ion de Eu^{3+} poate fi reținut mult mai puternic decît Eu^{2+}. Aplicînd cromatografia de extracție cu HDEHP pentru Es, Fm, Md acestea sînt absorbite în starea trivalentă în timp ce stările inferioare eventual prezente sînt separate. Metode de acest gen asociate apoi cu coprecipitări pot elucida în final starea de oxidare a elementului pornind desigur de la o serie de similarități.

Capitolul 15

NOBELIU

15.1. OBȚINEREA ELEMENTULUI ȘI PROPRIETĂȚI NUCLEARE

În lucrările experimentale efectuate la Stockholm în 1957 s-a susținut existența unei reacții nucleare cu ioni grei din care ar fi rezultat izotopi ai No astfel:



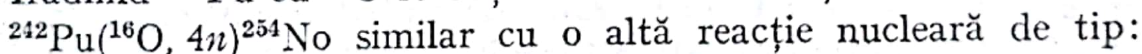
$^{244}Cm(^{13}C, 6n)^{251}No$ și $^{244}Cm(^{13}C,4n)^{253}No$

Aceste reacții nu au fost însă confirmate la Berkeley unde s-au studiat alte variante din care s-a obținut ^{254}No. Acesta este un emițător α care prin dezintegrare trece în ^{250}Fm.

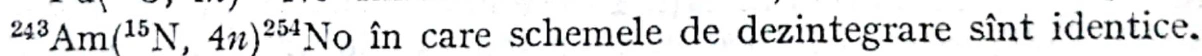
Rezultatele americane concordă cu cele efectuate de Flerov la Dubna. În lucrările sale Flerov et al. pornesc de la iradierea ^{239}Pu și ^{242}Pu cu ioni de ^{18}O și ^{16}O accelerați la cca 100 MeV în ciclotronul de 310 cm. Izotopii No obținuți au masele 252, 253, 254.

Aparatura folosită se bazează pe captarea atomilor de recul într-un flux gazos — metodă care se va mai întîlni în cele ce urmează. Fluxul amintit trece în dreptul unei foițe metalice pe care se acumulează atomii de recul. Foița este brusc mutată la 90° cînd detectori de Si efectuează măsurătorile de particule α. Foițele respective se află fixate pe un dispozitiv în formă de cruce de Malta așa încît în timp ce pe o foiță se acumulează atomi de recul, pe cealaltă se fac măsurătorile. Energia fasciculului de ioni este reglată cu ajutorul unor foițe absorbante de Al și măsurată cu detectori de Si. Măsurătorile permit determinarea energiilor particulelor α cît și a $T_{1/2}$.

Iradiind ^{242}Pu cu ^{16}O se obține ^{254}No din reacția:



$^{242}Pu(^{16}O, 4n)^{254}No$ similar cu o altă reacție nucleară de tip:



$^{243}Am(^{15}N, 4n)^{254}No$ în care schemele de dezintegrare sînt identice.

O altă reacție nucleară $^{242}Pu(^{16}O,5n)^{253}No$ duce la ^{253}No care a fost verificată măsurînd descendentul dezintegrării α care este ^{249}Fm. Comportarea acestuia din urmă este similară cu a produsului reacției: $^{242}Pu(^{12}C,5n)^{249}Fm$.

^{252}No a fost identificat în reacția nucleară: $^{239}Pu(^{18}O,5n)^{252}No$. Verificările s-au efectuat pe descendentul nuclidului ^{252}No care este ^{248}Fm.

În lucrările efectuate la Berkeley folosind un accelerator liniar de ioni grei (HILAC) s-au studiat alte variante completînd cunoștințele

asupra izotopilor cu mase cuprinse între 251 — 258. Țintele monoizotopice au fost bombardate cu ioni ^{12}C și ^{13}C. Ca ținte s-au folosit: ^{244}Cm, ^{246}Cm și ^{248}Cm. Atomii de recul rezultați în timpul procesului sînt frînați (opriți) în curent de He și transportați printr-un orificiu într-o cameră. Gazul trece pe periferia unei roți iar produsele sînt captate la suprafață. Aceasta este rotită periodic la 50° (digital) iar zonele respective se măsoară cu detectori Si(Au) pentru particule α. Stabilirea $T_{1/2}$ se face cu ajutorul a 4 detectori dispuși la intervale egale pe circumferință. Analizoare multicanal stabilesc energia pulsurilor obținute.

Izotopii No au luat naștere în următoarele reacții nucleare:

^{251}No într-un proces (^{12}C,5n) în ^{244}Cm
^{252}No în procese (^{12}C,4n), (^{13}C,5n) în ^{244}Cm
^{253}No în procese (^{13}C, 4n), (^{12}C,5n) în respectiv ^{244}Cm și ^{246}Cm
^{254}No în procese (^{12}C,4n),(^{13}C,5n) în ^{246}Cm
^{255}No în procese (^{13}C,4n), (^{12}C,5n) în ^{246}Cm și ^{248}Cm
^{256}No în procese (^{12}C,4n),(^{13}C,5n) în ^{248}Cm
^{257}No în procese similare în ^{248}Cm

Descoperirea ^{259}No cu un $T_{1/2}$ de cca 1 h produs într-un proces nuclear în care ioni accelerați de ^{18}O bombardează ținte de ^{248}Cm va permite să se efectueze lucrări chimice mai aprofundate.

Un procedeu privind identificarea numărului atomic al unui element folosit încă de mult timp se bazează pe radiațiile K—X caracteristice. Cantitățile mici de element care intervin în determinări în care este vorba de număr de atomi (ordinul zecilor sau chiar mai mici) nu permit aplicarea directă a metodei de excitare. În cazul de față principiul se bazează pe însăși emisia de radiații K—X caracteristice. Valoarea lui Z se poate astfel deduce din energiile radiațiilor X emise și ținînd seama de precizia calculelor teoretice existente. Determinările experimentale pornesc de la măsurători în coincidență a radiațiilor K—X caracteristice ale descendentului cu particulele α emise de nuclidul părinte. Desigur procedeul este aplicabil dacă dezintegrarea α duce la nivele excitate ale descendentului care apoi se vor dezactiva prin conversie internă proces însoțit de emisia radiațiilor X caracteristice. Nuclidul părinte emițînd radiații α trece în descendent care are numărul atomic Z-2 și de aici se deduce ușor valoarea lui Z.

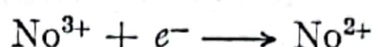
Caracteristicile mai importante ale acestor izotopi sînt date mai jos
^{251}No(0,8 s, α), ^{252}No(2,3 s, α, fs); ^{253}No(100 s, α); ^{254}No(55 s,α); ^{255}No(185 s, α); ^{256}No(3 s, α, fs); ^{257}No(27 s, α).

15.2. COMPORTAREA CHIMICĂ

În seria actinidelor No posedă o configurație electronică completă $5f^{14}$ și de aici o stabilitate mai mare a stării divalente față de cea trivalentă întîlnită la transplutoniene. Din punct de vedere chimic s-a stabilit

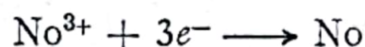
că No are o comportare diferită de a actinidelor trivalente dar asemănătoare cu a elementelor alcalino-pămîntoase. Maly et al. au stabilit existența No^{2+} prin schimb ionic, coprecipitare și electrodepunere folosind ^{255}No ca trasor. Silva et al. efectuînd un studiu cu diverse elemente comparative inclusiv ^{255}No prin extracție cu HDEHP, TOA, schimb ionic cu Dowex 50, stabilesc o valoare de 1,0 Å pentru raza ionică a No^{2+}. Această măsurătoare indică valori similare cu cele ale ionilor Ca^{2+} și Sr^{2+}.

Potențialul de reducere al reacției:



$$No^{3+} + e^- \longrightarrow No^{2+}$$

a fost stabilit în jurul lui +1,4V. Pentru următoarea reacție



$$No^{3+} + 3e^- \longrightarrow No$$

este: de −1,2 V.

Starea divalentă mai este confirmată de comportarea la hidroliză asemănătoare cu a elementelor alcalino-pămîntoase (divalente),

Ionii No^{2+} sînt antrenați de $BaSO_4$, o confirmare în plus a stării divalente.

Comportarea acestui element pe o coloană cu rășină cationică la eluția cu α-hidroxiizobutirat de amoniu indică prezența ionului No^{2+} adică a stării divalente, și nu urmează regulile binecunoscute ale actinidelor trivalente.

În procesul extracției cu solvenți organici în prezența TTA se constată necesitatea menținerii unui pH caracteristic celui întîlnit la ionii divalenți, așadar o confirmare în plus a existenței No II.

În soluții slab acide No II poate fi oxidat la starea trivalentă adică la No^{3+} de către oxidanți ca: $S_2O_8^{2-}$, Ce^{4+}, BrO_3^-. Confirmarea existenței stării trivalente este dată de comportarea la extracție cu HDEHP. Pe de altă parte lucrări experimentale au stabilit că din mediu de acid mineral No II nu este antrenat de LaF_3 așa cum se întîmplă la actinidele trivalente. Dacă în mediul amintit se adaugă un oxidant din cei menționați, atunci No III rezultat va fi și el antrenat pe LaF_3 așa cum s-a văzut la actinidele trivalente. Concluzia privind existența acestei stări este evidentă.

Extracția No^{2+} în β-dicetona cunoscută TTA dizolvat în MIBK (metilizobutilcetona) indică o comportare asemănătoare cu cea a ionului Ba^{2+} și complet diferit de actinidele trivalente.

În procedeul de cromatografie prin extracție întîlnit frecvent la actinide folosind HDEHP, în cazul de față pe suport Kel-F, se constată că No II nu este reținut deci comportare diferită de cea caracteristică actinidelor trivalente.

Nuclizii aparținînd No respectiv izotopii cunoscuți au toți o viață foarte scurtă și sînt emițători α. Fisiunea spontană este prezentă la ^{252}No și ^{256}No iar pentru nuclizii cu număr protonic sau neutronic impar

unde acest proces este mult micşorat, predomină doar dezintegrarea α. Ca urmare a acestui fapt cercetările efectuate cu No în soluţie se vor urmări cu mare atenţie în vederea eliminării fenomenelor secundare datorită eventual radiolizei.

Din cele discutate pînă în prezent se constată o stabilitate mărită a stării divalente a No. Aşa cum s-a observat în a doua jumătate a seriei actinidelor apare posibilitatea existenţei stării divalente. Această comportare se datoreşte configuraţiei electronice a stării fundamentale care începe cu Bk şi are forma $5f^n7s^2$ similară cu cea a elementelor $3d$ unde $3d^n4s^2$. Astfel perechea electronică $7s$ participă la legătura chimică preferenţial.

În urma determinărilor efectuate privind potenţialele de oxidare ale actinidelor în sistem II/III se ajunge la importanta concluzie că stabilitatea stării inferioare de valenţă pentru ultima jumătate a seriei actinidelor creşte odată cu Z, explicînd astfel existenţa cu preferinţă a No în stare divalentă.

Trebuie subliniat faptul că o determinare directă a valenţei 2 + a No a putut fi efectuată cu ajutorul HDEHP prin extracţie cu solvent. Este cunoscut faptul că metalele alcalino-pămîntoase sînt extrase de solventul amintit (cationit lichid) din mediu de azotaţi cu o dependenţă de puterea doua de aciditatea mediului, comportare previzibilă pentru cationii divalenţi. În cazul No variind aciditatea HNO_3 respectiv pH-ul mediului, coeficientul de distribuţie D respectiv log D funcţie de pH indică o dependenţă liniară cu panta 2. Un studiu similar pentru Ca^{2+} şi Sr^{2+} într-o reprezentare grafică indică prezenţa No II între Ca II şi Sr II. Raza ionică a fost estimată într-o reprezentare grafică a log D pentru diverşi ioni divalenţi la extracţia cu HDEHP funcţie de raza ionică a altor ioni divalenţi cunoscută. Reprezentarea obţinută este o dreaptă, iar valoarea D_{No} permite estimarea razei ionice.

Cu ajutorul valorii pentru raza ionică obţinută se poate calcula căldura de hidratare a No^{2+} aplicînd o relaţie empirică pe baza ecuaţiei lui Born. Valoarea rezultată prin calcul ar fi −355 kcal/atomg, deci similară cu a Ca^{2+} de −373 şi a Sr^{2+} −338.

Capitolul 16

LAWRENCIU

Cercetările intense efectuate în marile laboratoare de la Dubna şi Berkeley au dus la descoperirea acestui element. Dificultăţile mari asociate cu timpurile de înjumătăţire foarte scurte care intervin au fost depăşite cu ajutorul unei aparaturi sofisticate.

16.1. PREPARAREA ELEMENTULUI ŞI PROPRIETĂŢI NUCLEARE

Elementul 103 s-a obţinut prin bombardarea unor ţinte potrivite cu ioni grei acceleraţi la energii mari.

Izotopul ^{256}Lw a fost obţinut la Dubna prima dată prin bombardarea unei ţinte de ^{243}Am cu ioni ^{18}O acceleraţi într-un proces de tip (^{18}O,5n). Mecanismul de reacţie a fost interpretat prin modelul nucleului compus. Izotopul amintit a fost pus în evidenţă urmărind dezintegrarea α a nuclidului produs cît şi descendentul acestuia ^{252}Fm.

Studiile efectuate la Berkeley de Eskola et al. cu o tehnică perfecţionată au permis să se obţină izotopii cu masele cuprinse între 255—260. Ionii bombardanţi s-au accelerat la energii mari cu ajutorul acceleratorului liniar de ioni grei iar aparatura de captură şi detecţie reaminteşte pe cea discutată la capitolul trecut cu deosebire că numărul de detectori este mai mare. Măsurătorile de particule α se fac cu analizor multicanal asociat cu circuite electronice necesare şi computer pentru rezolvarea spectrelor şi prelucrarea datelor. Fisiunea spontană este discriminată pentru fiecare detector.

Bombardînd ^{249}Cf cu ioni de ^{10}B — ^{11}B şi ^{243}Am cu ioni de ^{18}O s-a obţinut ^{255}Lw un α emiţător de 22 s. Cu toate că în reacţia ^{249}Cf cu ioni de ^{10}B acceleraţi la 65 MeV s-a obţinut ^{255} Lw, măsurătorile de radiaţii α erau parţial mascate de grupul α al ^{256}No. Acest inconvenient s-a depăşit cu ajutorul computerului. Studiul funcţiilor de excitare confirmă de asemenea prezenţa ^{255}Lw. La o energie de bombardare de 59 MeV este prezent ^{256}Lw însă la 71 MeV predomină radiaţia α datorită ^{255}Lw.

^{256}Lw a fost obținut prin bombardarea ^{249}Cf cu ioni ^{11}B, ^{246}Cm cu ioni ^{15}N și ^{249}Bk cu ioni ^{12}C. Timpul de înjumătățire stabilit prin măsurători α în timp duce la 31 s.

^{257}Lw are o schemă de dezintegrare asemănătoare cu precedentul și s-a obținut prin bombardarea ^{249}Cf cu ioni accelerați de $^{14}N-^{15}N$ și ^{11}B. Aceeași activitate de 0,6 s a rezultat din reacția ^{249}Cf cu $^{12}C-^{13}C$. Nuclidul ^{257}Lw are un $T_{1/2}$ de 0,6 s fiind α emițător.

^{258}Lw a fost produs prelucrînd datele de la emisia α a țintelor de ^{249}Cf și ^{248}Cm iradiate cu ^{15}N ca și ^{244}Pu cu ^{19}F, ^{246}Cm cu ^{15}N, ^{249}Bk cu ^{12}C. Timpul de înjumătățire stabilit prin măsurători este de 4,2 s.

^{259}Lw a rezultat din iradierea ^{248}Cm cu ioni accelerați de ^{15}N ca și din ^{250}Cf cu aceleași particule. Timpul de înjumătățire este de 5,4 s fiind un α emițător.

^{260}Lw s-a obținut bombardînd ținte de ^{249}Bk cu ioni de ^{18}O accelerați la 95 MeV ca și din ținte de ^{248}Cm cu ioni ^{15}N. Timpul de înjumătățire determinat experimental este de 3 min.

În cazul transplutonienelor studiate de la Cm la No se observă că energia la dezintegrarea α crește în același sens dar pentru fiecare element în parte scade treptat cu N pînă la $N = 152$, cînd valoarea atinge un minim după care crește din nou. Așadar scăderea energiei cu creșterea lui N este continuă, Cm ocupînd curba cea mai de jos. Curbele reprezentînd comportarea celorlalte elemente se află situate una deasupra celeilalte pînă la No dar la fiecare se face simțită influența lui $N = 152$ cînd valoarea este minimă. $N = 152$ influențează energia emisă pînă la elemente cu Z mare ca No.

16.2. COMPORTAREA CHIMICĂ

Determinările experimentale au arătat că Lw este antrenat de LaF_3, fapt ce confirmă existența stării trivalente stabile. Silva et al. efectuînd lucrări în care s-a folosit ^{256}Lw la scară trasoare, prin extracție cu TTA în MIBK din soluție apoasă acetică tamponată, constată o comportare similară cu cea a altor actinide trivalente: Am III, Cm III, Cf III, Fm III și diferită de cea a No II, Ba II sau Th IV, Pu IV. Ionii de diferite sarcini sînt extrași diferit funcție de pH iar sigmoidele obținute sînt concludente fiecare caracterizînd o sarcină ionică.

Elementul 103 adică Lw completează astfel stabilitatea stării sp. Tranziția la starea inferioară de excitare se face prin participarea orbitalilor 6d, adică $f^{14}s^2p \longrightarrow f^{14}s^2d$ și $f^{14}s^2p \longrightarrow f^{14}spd$. Numai tranziția $f^{14}s^2p \longrightarrow f^{14}sp^2$ implică hibridizare sp^2.

Lawrenciul încheie seria elementelor celei de a doua serii de pămînturi rare — actinidele, iar elementul se află în soluție apoasă în starea trivalentă care este și cea stabilă.

Capitolul 17

CARACTERISTICI COMUNE ALE ACTINIDELOR

Odată cu elementul 103 se încheie seria actinidelor.

Făcînd o trecere în revistă a acestor elemente, în limita spațiului disponibil, apar o serie de trăsături comune dintre care mare parte au fost descrise în cadrul cap. 1 iar altele au fost subliniate în cursul descrierii proprietăților elementelor. În acest capitol se va evita desigur să se repete ce a fost deja descris, și se va căuta să se completeze unele puncte comune existente.

Razele elementelor (metale) în general respectă o relație constantă în tabelul periodic și anume cresc treptat cu A, cu excepția contracției care apare la lantanide și actinide.

Valorile scăzute ale entropiei actinidelor (elemente) de la începutul seriei indică caracterul lor nemagnetic. Astfel entropiile Th, Pa, U, Np, Pu urmează aceeași tendință ca și razele lor atomice cu unele corecții. Valorile acestor entropii arată că electronii f sînt hibridizați cu electronii de valență s-d și iau parte la legătura metalică. Entropia fazei condensate se poate calcula pentru actinide (metale) pe baza razei lor, greutății moleculare și configurației magnetice. În stare gazoasă există o corelație simplă asemănătoare atît la lantanide cît și la actinide în care valorile experimentale includ un termen constant variabil cît și o contribuție magnetică.

În Capitolul 1 s-a subliniat asemănarea existentă între actinide și lantanide, comportare datorită configurației electronice precum și completării păturilor $4f$ și $5f$, odată cu creșterea lui Z.

În ce privește stările superioare de valență, elementele de la începutul seriei Th, Pa, U, Np, Pu și Am posedă proprietatea de a fi oxidate destul de ușor la starea 4, 5, 6, și chiar 7. Unele dintre ele sînt stabile în aceste stări de oxidare. Comparînd acum stările de oxidare ale acestor actinide cu elementele seriei $3d$ se constată că starea maximă de valență este 7 la ambele serii și că ea este dependentă de Z. Stabilitatea stărilor superioare de oxidare scade cu creșterea lui Z. Posibilitatea de oxidare pentru valența 7 crește de la Np spre Am iar pentru elementele seriei $3d$ se remarcă faptul că Mn VII este un oxidant mai puternic decît Cr VII. În ce privește elementele de la sfîrșitul seriei

atît pentru cele $5f$ cît și $3d$ se observă că stabilitatea stărilor inferioare de oxidare crește odată cu Z. Spitsyn et al. subliniază importanța acestor comportări. Diferența energetică între $5f-7s$ și $5f-6d$ pentru actinidele de la începutul seriei nu este mare dar ea crește treptat odată cu Z. Pentru actinidele din cea de a doua jumătate a seriei orbitalii $5f$ se stabilizează comparativ cu $7s$ și $6d$.

Dacă pentru actinidele din a doua jumătate a seriei Bk-No stabilitatea stărilor inferioare de oxidare crește cu Z nu același lucru este valabil la lantanide unde stabilitatea stărilor inferioare de valență are loc în prima jumătate a seriei Ce—Eu. Tendința acestei stabilități este aceeași ca la actinidele din a doua jumătate a seriei. Astfel se cunosc stări inferioare de oxidare pentru Sm respectiv Sm I.

Începînd de la Bk configurația electronică în stare fundamentală a actinidelor este de forma $5f^n7s^2$ analoagă cu $3d^n4s^2$ pentru elementele seriei $3d$, explicînd stabilitatea stării divalente. Perechea electronică $7s$ participă acum preferențial la legătura chimică iar nivelul $s^2 \longrightarrow sp$. Starea sp are o energie mai scăzută decît sd între Bk—Md iar la Lw se completează stabilitatea stării sp.

Moleculele actinidelor prezintă în stare solidă numere de coordinație mari, 7 la 9, spre deosebire de elementele seriei $3d$. Spre sfîrșitul seriei actinidelor cînd nivelele $5f$ sînt aproape completate și cînd se formează legături cu orbitalii $6d$ și $7s$ structurile cristaline pentru cele două serii de elemente discutate $5f$ și $3d$ sînt similare.

În stările superioare de oxidare intervin electronii $5f$ pentru actinide și $3d$ pentru elementele acestei serii. Astfel pentru seria $3d$ MnO_4^- este un oxidant mai puternic decît CrO_4^{2-}. În cazul actinidelor compușii similari UO_4^{2-}, NpO_4^- au o comportare similară cu elementele seriei precedente. Pentru actinidele în stare superioară de oxidare stabilitatea scade cu creșterea lui Z.

Făcînd o trecere în revistă a celor enumerate mai sus se observă unele asemănări între actinide și elementele seriei $3d$ în afară de analogia de care s-a mai discutat cu lantanidele.

În legătură cu proprietățile nucleare ale actinidelor s-a arătat că toate elementele seriei sînt radioactive și că instabilitatea lor crește cu Z. Toate elementele acestei serii emit radiații α dar instabilitatea α devine pronunțată spre sfîrșitul seriei. În aceeași regiune instabilitatea la fisiunea spontană devine și ea accentuată. Dezintegrarea α ca și fisiunea spontană limitează posibilitatea noastră de a obține elemente supergrele. Fisiunea spontană prezintă totuși un „efect de stabilizare" pentru pătura neutronică 152 cînd $T_{1/2}$ a unui nuclid par-par se caracterizează printr-un maxim. Astfel în această regiune pentru nuclee de tip par-par dezintegrarea are loc prin emisie α fapt confirmat pentru ^{250}Cf, ^{252}Fm, ^{254}No. Pentru nuclizii cu număr impar de neutroni (sau protoni), fisiunea spontană este mult micșorată astfel că aici va predomina dezintegrarea α.

Nuclizii care posedă mai mult de 157 neutroni devin foarte instabili față de *fs*. Astfel de nuclizi sînt ^{258}Fm și ^{259}Fm.

Energia eliberată la dezintegrarea α crește cu Z iar pentru izotopii elementelor în intervalul Cm—No este dependentă de N. Pentru fiecare element în parte energia eliberată la dezintegrarea α scade aproape liniar cu N pînă la valoarea de $N = 152$ cînd se atinge un minim. În continuare energia crește din nou. Așadar influența lui $N = 152$ se face resimțită pînă la elementele cu Z mare cum este No.

Din spectrele de absorbție ale unor compuși ai actinidelor trivalente (cloruri) se stabilesc o serie de elemente comune privind tranzițiile electronice. Din studii de acest fel se trag concluzii asupra sistematicii primei benzi energetice $f-d$ și a primei benzi de transfer electronic. Energiile benzilor $f-d$ determinate experimental se pot liniariza introducînd în fiecare caz în parte energia de liniarizare a electronilor f. O comportare similară apare pentru banda energetică de transfer electronic menționată.

Contracția actinidelor la fel ca și cea a lantanidelor a fost pusă în evidență la o serie de compuși izomorfi. O situație asemănătoare apare și în cazul oxizilor. Pentru așa-numiții „dioxizi" scăderea practic liniară a parametrului de rețea (cubic) cu Z este netă. Același parametru al rețelei (cubice) pentru oxizi de tipul M_2O_3 indică o scădere, aproximativ liniară cu creșterea lui Z dar în cazul lantanidelor liniaritatea este mai accentuată. Compușii izomorfi permit calculul razelor ionice fie a ionului tetravalent în primul caz sau trivalent în ultimul, introducînd desigur o serie de corecții. Raza ionică poate suferi unele variații chiar în cazul compușilor cu structură de același tip și desigur pentru structuri diferite. Acest lucru poate explica de multe ori o serie de nepotriviri care apar. De la Np în sus contracția actinidelor este limitată doar la legăturile dintre cation și cel mai apropiat vecin (clorură) situat în vîrful structurii în timp ce distanța ecuatorială metal-clorură ar rămîne constantă (indicînd chiar o creștere între Cm—Cf). Triclorurile lantanidelor cu o structură similară cu a UCl_3 prezintă o contracție asemănătoare.

Capitolul 18

TRANSACTINIDELE

18.1. INTRODUCERE

Seria actinidelor cuprinsă între $Z = 89-103$ este situată într-o căsuță a tabelului periodic. Comportarea lor fizică și chimică este diferită de celelalte elemente. Una din caracteristicile acestora este dezintegrarea radioactivă care se reflectă în special prin dezintegrarea α și fisiunea spontană. Ambele procese cresc apreciabil odată cu Z, adică timpul de înjumătățire scade mult în același sens. Comportarea descrisă complică mult studiul lor.

În continuare se pune problema elementelor eventual situate dincolo de $Z = 103$, adică se intră în domeniul transactinidelor.

Începînd cu elementul 104 se poate ușor deduce că este posibilă existența unei stabilități relative datorită efectului păturii complete protonice. Poziția transactinidelor în tabelul periodic al elementelor este redată în fig. 18.1.

H 1																	He
Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
Cs 55	Ba 56	La 57–71	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
Fr 87	Ra 88	Ac 89–103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
119	120	121															

Fig. 18.1. Tabelul periodic al elementelor (inclusiv al celor supergrele).

Pe baza calculelor teoretice unii autori au emis supoziția existenței transactinidelor în natură dar este desigur mult mai practic ca să se caute obținerea lor pe cale artificială cu ajutorul acceleratorilor pentru ioni grei care apoi sînt folosiți ca particule bombardante. Stabilitatea

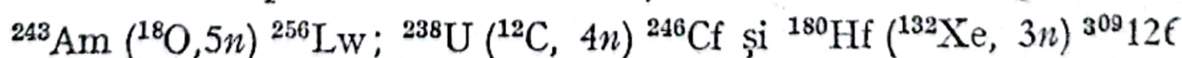
nucleară a transactinidelor a fost studiată de diverşi cercetători care au enunţat o serie de teorii în acest sens. Astfel Swiatecki, Myers şi alţii au căutat să stabilească existenţa domeniilor de stabilitate introducînd în modelul picăturii de lichid elemente de teoria structurii păturilor calculînd astfel bariera de potenţial la fisiune. Studiul teoretic al numerelor magice a dus la concluzia că 114 ar fi o valoare acceptabilă pentru păturile protonice complete. Alte teorii au introdus existenţa unor insule de stabilitate în jurul lui $Z = 120$, valoare care a fost mult criticată. Continuarea studiilor teoretice asupra modelelor posibile au presupus existenţa numărului magic $Z = 164$ dar valorile timpilor de înjumătăţire calculate de diverşi autori duc la abateri serioase. Luînd în considerare situaţia păturilor neutronice completate, Nilsson presupune o valoare $N = 184$ dar şi aici intervin incertitudini legate de parametrii introduşi în model. În cazul nucleului dublu magic $Z = 114$ şi $N = 184$ ca şi $Z = 114$, $N = 196$. Existenţa unei alte regiuni de stabilitate ar fi $Z = 164$, $N = 318$. Supoziţiile privind modul de dezintegrare, timpii de înjumătăţire, barierele de potenţial sînt în discordanţă de la un autor la altul. Schema din fig. 18.1 se datoreşte lui Seaborg, ea fiind utilă în estimarea diverselor proprietăţi ale acestor elemente. Nivelele energetice electronice s-au calculat cu teoria lui Hartree-Fock pînă la $Z = 132$. Apare astfel o a 8-a perioadă cu elemente avînd $Z > 118$ şi se poate presupune că începînd cu $Z = 121$ elementele nu ar mai fi analoage cu lantanidele şi actinidele. Începînd cu $Z = 125$ are loc completarea păturii $5g$ care se termină la $Z = 154$. În urma studiilor efectuate s-ar părea că elementele 104—118 sînt analoage cu Hf—Rn adică $Z = 72—86$.

18.2. REACŢII NUCLEARE CU IONII GREI

Cu ajutorul acestor reacţii se prepară respectiv se caută obţinerea de elemente cu Z mai mare de 104. Mecanismul prin care se pot produce astfel de elemente a mai fost întîlnit şi la ultimele actinide şi discutat în parte. Astfel de reacţii pot fi reprezentate prin următoarele modele:

a) Reacţii cu formarea nucleului compus

Cîteva exemple de astfel de reacţii sînt următoarele:

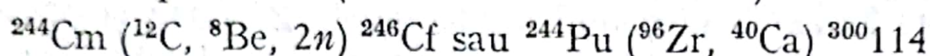

$^{243}Am\,(^{18}O, 5n)\,^{256}Lw$; $^{238}U\,(^{12}C, 4n)\,^{246}Cf$ şi $^{180}Hf\,(^{132}Xe, 3n)\,^{309}126$

Cu cît energia de bombardare care depăşeşte formarea nucleului compus este mai mică cu atît randamentul este mai mare. În aceste condiţii atît fisiunea cît şi evaporarea neutronilor au loc la scară redusă. Bariera lui Coulomb pentru elementele grele este de cca 5 MeV per nucleon iar secţiunea eficace devine importantă la energii apropiate de barieră şi urcă pînă la 10 MeV (nucleon). În reacţiile cu ioni grei, bom-

bardînd ținte de actinide se emit cca $4n$ iar la energii peste cea a barierii se pot evapora $5-7\ n$. Ionul greu cedează o mare parte din momentul unghiular. În reacțiile de mai sus atît ținta cît și particula bombardantă sînt bogate în neutroni dar nucleul rezultat este deficient. Pentru depășirea inconvenientului menționat se caută o reacție prin care nucleul compus să fie situat dincolo de elementul căutat iar o eventuală dezintegrare α ar duce la regiunea stabilă.

b) Reacții de transfer

Mecanismul diferă funcție de energia ionului. Sub bariera lui Coulomb predomină transferul unui nucleon iar peste barieră numărul de nucleoni este supraunitar (transfer multinucleonic).

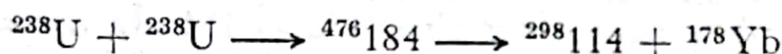


$$^{244}\mathrm{Cm}\ (^{12}\mathrm{C},\ ^{8}\mathrm{Be},\ 2n)\ ^{246}\mathrm{Cf} \text{ sau } ^{244}\mathrm{Pu}\ (^{96}\mathrm{Zr},\ ^{40}\mathrm{Ca})\ ^{300}114$$

Randamentul reacției scade cu numărul de nucleoni transferați.

c) Reacții de tip fuziune-fisiune

Reacțiile de acest tip au fost concepute în vederea obținerii unor nuclee supergrele. Într-un astfel de mecanism, nucleul greu țintă cît și cel bombardant vor fuziona, formînd astfel un nucleu mare excitat care apoi va fisiona:



$$^{238}\mathrm{U} + {}^{238}\mathrm{U} \longrightarrow {}^{476}184 \longrightarrow {}^{298}114 + {}^{178}\mathrm{Yb}$$

Astfel s-ar imagina producerea unui element supergreu, metodă propusă de Flerov. După fuziune, cînd s-ar forma nucleul 184, acesta suferă o fisiune promptă trecînd în elementul 114 și alte produse. Datele experimentale indică o lărgire a curbei randamentului precum și o deplasare spre dreapta cu creșterea masei particulei bombardante. Fiecare teorie propusă este însă supusă criticilor așa că încă un mecanism bine pus la punct nu s-a putut contura.

În vederea obținerii unui nucleu supergreu, o metodă mai recentă pornește de la protoni de mare energie în urma reacțiilor secundare cu ioni grei. Un proton de 24 GeV este difuzat elastic la 45—180° pe o țintă de wolfram. Nucleul de recul al wolframului are energii de ordinul 1—5 GeV și deci depășește bariera de potențial de 1 GeV (wolfram) și poate reacționa cu ținta.

18.3. EXISTENȚA ELEMENTELOR SUPERGRELE ÎN NATURĂ

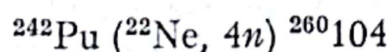
Reacțiile termonucleare care au loc în stele duc la existența unui mare număr de neutroni. Formarea elementelor supergrele în stele prin captură neutronică multiplă însoțită de dezintegrări β^- succesive, așa-

numitul „proces r“, a mai fost discutat dar se pare că este limitat la $A = 257$. Viola arată că exploziile termonucleare nu au permis punerea în evidență a unor elemente mai grele de ^{257}Fm deoarece fisiunea spontană ar limita acest proces, fiind astfel o barieră în continuarea reacțiilor amintite. După Nilsson însă „procesul r“ este posibil în nuclizii foarte bogați în neutroni cînd s-ar putea trece peste fisiune ajungîndu-se la zona de stabilitate nucleară $Z = 107$ și $N = 184$. Procesul de capturi neutronice succesive așa cum s-a mai arătat la Cf ar avea loc în supernovae. Aici două nuclee magice ar putea reacționa astfel: $^{208}Pb + ^{58}Ni$ rezultînd elementul 110. Fisiunea elementelor supergrele este însoțită de o înaltă multiplicitate de neutroni. Luînd probe din natură și efectuînd măsurători cu aparatură deosebit de sensibilă s-au determinat neutronii, dar rezultatele nu au fost concludente. Deși s-au pus în evidență procese cu mai mult de $4n$ per eveniment fondul cosmic interferează chiar folosind aparatură cu fond la fisiune un eveniment/lună. Determinările α interferează serios cu fondul α natural.

18.4. OBȚINEREA ELEMENTULUI 104 (RUTHERFORDIU-RF)

Flerov presupune că prin bombardarea ^{244}Pu cu ioni de ^{22}Ne obține un izotop al elementului 104 încă în 1964. Ghiorso bombardează ^{253}Es cu ioni de ^{11}B și nu confirmă prezența elementului.

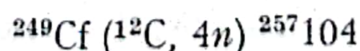
Continuînd lucrările sale Flerov bombardează ^{242}Pu cu ioni de ^{22}Ne accelerați la 113—115 MeV și stabilește prezența reacției nucleare:



$$^{242}Pu\,(^{22}Ne,\,4n)\,^{260}104$$

Identificarea produsului s-a făcut urmărind fragmentele fisiunii spontane ale nuclidului dar interpretarea rezultatelor trebuie făcută cu atenție deoarece fondul α al altor elemente grele poate interfera. Fisiunea spontană a unor elemente grele poate duce de asemenea la rezultate eronate. Trebuie să se țină seama de existența izomerilor grei care se pot dezintegra prin fisiune spontană. Urmărirea unei reacții nucleare în ținte de ^{238}U cu ioni de ^{22}Ne au dus la un produs de 0,3s ca și ^{242}Pu cu ioni ^{20}Ne dar $^{260}104$ nu a luat naștere. Din reacțiile cu ^{242}Pu pot să rezulte: $^{260}103$, $^{260}102$, $^{258}102$.

Ghiorso et al. bombardează ținte de ^{249}Cf cu ajutorul unui accelerator liniar (HILAC) folosind ioni ^{12}C—^{13}C, și stabilesc reacția:



$$^{249}Cf\,(^{12}C,\,4n)\,^{257}104$$

Nuclidul rezultat $^{257}104$ are $T_{1/2}$ de 4,5 s. În mod similar se pune în evidență nuclidul $^{259}104$ de 3 s. Existența lui $^{257}104$ s-a determinat prin măsurători de coincidență ale particulelor α emise de acesta cu radiațiile

K—X caracteristice ale produsului de dezintegrare No. Identificarea reacţiei lui Ghiorso din care rezultă $^{257}104$ şi $^{259}104$ este posibilă prin „*milking*" (dezintegrare) stabilind descendenţii ^{253}No şi ^{255}No.

O lămurire definitivă asupra existenţei unui nuclid presupune stabilirea proprietăţilor sale chimice. Zvara et al. clorurează produsul de recul al reacţiei lui Flerov cu $NbCl_5$ sau $ZrCl_4$ în faza de vapori. Produsele sînt transportate de gazul purtător la detector iar cele ale elementelor grupei III sînt reţinute pe pereţii tubului de trecere ca şi pe filtre. Comportarea produsului rezultat ar fi asemănătoare cu a Hf.

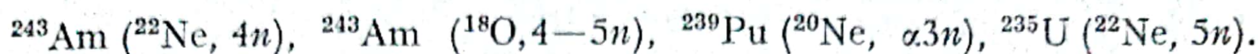
Un alt izotop al elementului 104 descoperit de Ghiorso et al. într-o reacţie nucleară care are loc în ţinte de ^{248}Cm bombardat cu ioni de ^{18}O de 90—100 MeV este $^{261}104$ de 70 s. Prezenţa acestuia a fost stabilită măsurînd descendentul rezultat (*milking*) care este ^{257}No de 26 s. Existenţa unui izotop ca $^{261}104$ cu o viaţă acceptabilă pentru o serie de operaţii chimice ce urmează a fi aplicate a permis lui Silva (la Berkeley) să stabilească în mod cert proprietăţile elementului. Silva a folosit reacţia nucleară menţionată bombardînd ţinte de ^{248}Cm cu ioni de ^{18}O acceleraţi în HILAC. Atomii de recul au fost captaţi pe foiţe de Pt conţinînd (depus) NH_4Cl. După terminarea reacţiei foiţele de Pt se spală cu α-hidroxiizobutirat de amoniu iar soluţia este trecută pe o răşină Dowex 50 X 12.

Eluţia se face cu α-hidroxiizobutirat de amoniu. Picăturile de eluat depuse pe discuri de Pt se usucă, se calcinează iar determinările se fac prin măsurători α cu detectori de Si(Au). Particulele α avînd energii cuprinse între 6—12 MeV sînt înregistrate pe computer PDP-9. Întreg sistemul lucrează automat. Astfel s-a stabilit că 50% din cantităţile trasoare de Zr şi Hf s-au eluat cu primele volume. În schimb cantităţile trasoare de ioni 3+ Tm, Cf, Cm nu s-au eluat. No este reţinut puternic. Din astfel de determinări pornind de la cca 100 atomi de $^{261}104$ după prelucrări chimice efectuate în timp se reduc la cca 10 atomi care se măsoară. Îmbunătăţirea statisticii măsurătorilor s-a efectuat printr-un număr de sute de determinări de acest gen. Concluzia finală este că elementul 104 este asemănător cu elementele grupei IV (Zr, Hf) în comportarea sa chimică.

18.5. OBŢINEREA ELEMENTULUI 105 (HAHNIU, Ha)

Prin bombardarea ^{249}Cf cu ^{15}N, Ghiorso et al. obţine elementul $^{260}105$ avînd $T_{1/2}$ de 1,6 s. Determinarea lui Z şi A s-a făcut urmărind descendentul de recul (recoil milking) a lui $^{260}105$ care este ^{256}Lw de 30 s. Elementul 105 emite mai multe grupuri de radiaţii α în jurul lui 9 MeV. Fisiunea spontană este aproximată la 20%.

Flerov et al. bombardează ^{243}Am cu ioni accelerați de ^{22}Ne și remarcă existența unor produși cu o emisie α de 9,4 și 9,7 MeV. Reacțiile nucleare studiate au fost următoarele:



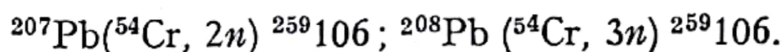
$$^{243}\text{Am}\,(^{22}\text{Ne},\,4n),\quad ^{243}\text{Am}\,(^{18}\text{O},4-5n),\quad ^{239}\text{Pu}\,(^{20}\text{Ne},\,\alpha 3n),\quad ^{235}\text{U}\,(^{22}\text{Ne},\,5n).$$

Sistematica dezintegrării α pentru energiile menționate indică existența lui $^{260}105$ și $^{261}105$. Secțiunea eficace este însă mică datorită foarte probabil lui A impar. De asemenea luînd în considerare dependența fisiunii spontane de Z^2/A s-a dedus $T_{1/2}$ pentru $^{261}105$ de $10^{-1}-10^{-2}$ s. Factorul de împiedicare *(hindrance factor)* pentru fisiunea spontană este de 10^2-10^5 datorită lui Z impar, iar $T_{1/2}$ dedus $10^{-1}-10$ s. Așadar atît fisiunea spontană cît și emisia α permit studiul lui 105 dar desigur mult mai sensibilă este detectarea fisiunii spontane.

Ghiorso et al. bombardînd ^{250}Cf cu ^{15}N și ^{249}Bk cu ^{16}O—^{18}O accelerați în HILAC au produs doi emițători α de 8,9 MeV și 1,8 s atribuit lui ^{261}Ha și 8,45 MeV și 40 s atribuit lui ^{262} Ha. Între aceste elemente și ^{257}Lw, ^{258}Lw s-au stabilit relații genetice prin descendenți de recul și măsurători de corelații în timp.

18.6. ELEMENTUL 106

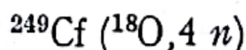
Existența elementului 106 a fost propusă de grupul de la Dubna care a bombardat ^{207}Pb și ^{208}Pb cu ioni de ^{54}Cr obținînd un izotop care se dezintegrează prin fisiune spontană cu $T_{1/2}$ foarte scăzut de 7 milis. Această comportare o atribuie lui $^{259}106$ conform reacțiilor



$$^{207}\text{Pb}(^{54}\text{Cr},\,2n)\,^{259}106\,;\ ^{208}\text{Pb}\,(^{54}\text{Cr},\,3n)\,^{259}106.$$

Plumbul avînd un număr dublu magic ar duce la o energie de excitare minimă în nucleul compus și deci o secțiune eficace mare. Realizarea practică s-a făcut bombardînd un disc de Pb cu ioni de ^{54}Cr. Detectorii de mică au fost amplasați în diverse poziții. Nuclidul rezultat, prin fisiune spontană, emite fragmentele sale, care sînt captate de detectori, stabilindu-se astfel caracteristicile nucleare.

Ghiorso et al. studiază la Berkeley o altă reacție nucleară:



$$^{249}\text{Cf}\,(^{18}\text{O},4\,n)$$

adică bombardează ținte de ^{249}Cf cu ioni de ^{18}O accelerați într-o mașină de accelerare superHILAC (HILAC = Accelerator liniar de ioni grei). Din această reacție rezultă $^{263}106$ care are $T_{1/2} = 0{,}9 \pm 2$ s. Nuclidul de mai sus este un emițător α.

Identificarea unor elemente grele cu Z atît de mare este deosebit de dificilă deoarece cantitățile care rezultă sînt infime fiind vorba de atomi iar proprietățile lor nucleare sînt greu de prevăzut. Valorile reduse ale lui $T_{1/2}$ a unui nuclid de acest gen face ca aplicarea unor metode chi-

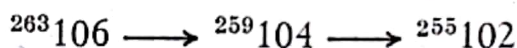
mice să fie deosebit de dificilă. Așadar determinarea lui Z trebuie făcută direct. Ghiorso et al. folosesc două metode în acest scop:

—O metodă, care a mai fost întîlnită, pornește de la măsurarea razelor K—X în urma unei dezintegrări α.

— Cealaltă metodă se bazează pe legătura genetică care ar exista între un emițător α al noului element și un descendent cunoscut.

Metoda aplicată de Ghiorso este cea menționată ultima și deci se bazează pe o legătură genetică. În acest scop proba (ținta) constituită din un strat subțire de CfF_3 ca ^{249}Cf este depusă (sublimare) pe un strat de Al pur. Ținta este apoi acoperită cu un strat subțire de Al pentru a nu permite ca atomii de Cf să fie smulși în timpul reacției. Atomii de recul ai produsului $^{263}106$ însoțit de alți nuclizi care iau naștere (recul) trec într-o cameră și sînt antrenate de un curent de He, spre zona de măsurare cu detectori. În această zonă există un disc în rotație (45° pe s) care va colecta nuclizii amintiți ca și produsele lor de dezintegrare. Mai mulți detectori de Si(Au) situați în fața discului efectuează înregistrările iar datele sînt trimise la prelucrare. Acesta este un mod foarte simplist de descriere a instalației. Detecția este mai sigură decît în alte cazuri datorită filiației existente între nuclidul inițial și descendenți.

Astfel Ghiorso stabilește lanțul de dezintegrări α:

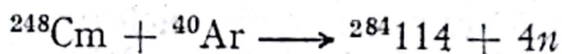


$$^{263}106 \longrightarrow {}^{259}104 \longrightarrow {}^{255}102$$

Realizarea experimentală descrisă succint presupune un număr mare de determinări în vederea îmbunătățirii statisticii de măsurare. Aparatura utilizată permite evidențierea unor cantități de nuclid de ordinul atomilor.

18.7. ELEMENTE SUPERGRELE

Obținerea unor elemente supergrele nu a fost încă definitiv stabilită. Thompson et al. au încercat obținerea elementului 114 din reacția nucleară de mai jos:



$$^{248}Cm + {}^{40}Ar \longrightarrow {}^{284}114 + 4n$$

Urmărind fisiunea spontană a nuclidului eventual produs nu s-a putut stabili nimic. În 1971 s-a încercat obținerea unor elemente supergrele bombardînd wolframul cu protoni de 24 GeV cum s-a mai arătat. Urmărindu-se eka-elementele s-a ajuns la concluzia că ar fi posibilă existența omologului mercurului elementul 112. Rezultatele obținute au fost supuse criticilor. Într-un alt studiu efectuat la Dubna de Flerov et al. s-a bombardat ținte de uraniu cu ^{136}Xe și au separat o fracțiune pe cale chimică conținînd sulfuri insolubile în acizi presupunînd a fi ekaelementele corespunzătoare intervalului Os-Bi adică ar avea $Z = 108-115$. Măsurătorile efectuate au arătat că în procesul fisiunii

spontane a produselor rezultate numărul de neutroni era cuprins între 1,5—3,5 per fisiune, o valoare prea mică pentru a fi vorba de elemente supergrele. La Berkeley s-au efectuat studii similare în care de asemenea s-au bombardat ținte de uraniu cu ^{136}Xe. Aplicînd o tehnică de separări chimice avansată rezultatele obținute nu au fost încurajatoare.

Pe baza cunoștințelor actuale teoretice un domeniu de stabilitate a elementelor supergrele s-ar afla cuprins între $Z = 108-120$ dar important este ca mai întîi să fie sintetizate experimental pentru a se putea pune în concordanță eventualele rezultate practice cu teoria.

În ce privește structura electronică a transactinidelor, calculele teoretice complicate s-au efectuat cu ajutorul computerelor astfel că în final se pot trage concluzii asupra proprietăților chimice. Urmărind tabelul periodic al elementelor după Seaborg, pe baza calculelor teoretice efectuate s-a dedus că elementele cu Z situate între 104—112 își completează subpăturile electronice $6d$ astfel că prin comportarea lor chimică sînt asemănătoare cu elementele cuprinse între Hf—Hg.

Pentru valori ale lui Z cuprinse între 113—118 se completează substratul $7p$ deci comportarea lor chimică este similară cu elementele corespunzătoare cuprinse între Tl—Rn. Elementele aparținînd acestui domeniu prezintă stări de valență inferioare omologului respectiv. În urma calculelor efectuate s-a prezis că elementul 115 ar fi monovalent iar comportarea sa chimică ar fi diferită de cea a elementelor monovalente cunoscute de noi. Elementele 119 și 120 își completează pătura electronică $7s$ astfel că primul va fi un metal alcalin iar al doilea alcalino-pămîntos (asemănători cu Fr și Ra). Elementele care se află la aproximativ $Z = 120-125$ ar forma o nouă serie de tranziție internă, conform teoriei, $5g$ cu un maxim de 18 electroni. Pe de altă parte teoria mai presupune că subpăturile $5g$ și $6f$ ar putea fi completate simultan fără să se mai poată distinge între ele. În această alternativă apare o serie de 32 elemente denumite de Seaborg „superactinide".

Foarte frecvent în astfel de calcule, mai ales atunci cînd intervin elemente situate departe de linia de stabilitate, apar o serie de discrepanțe cu proprietățile chimice după locul ocupat în căsuța din tabel. Aceste nepotriviri sînt datorate completărilor unor orbitali electronici în discordanță cu teoria.

Studiul proprietăților chimice al acestor elemente va fi desigur deosebit de dificil. În primul rînd s-a mai amintit că timpurile de înjumătățire a produșilor obținuți ar fi foarte reduse. Pe de altă parte cantitățile obținute ar fi foarte reduse datorită randamentelor mici ale reacțiilor nucleare cu ionii grei. Metodele chimice de lucru aplicabile în acest caz trebuie să fie foarte rapide și sensibile fiind vorba de cantități de ordinul unităților de atomi și desigur prezența uneori a unui purtător nu poate fi evitată.

O indicație aproape sigură a prezenței unui nuclid supergreu ar fi dată de energia particulelor α sau fragmentelor de la fisiunea spontană care ar fi mai mare decît în cazul elementelor anterioare cunoscute.

Totuși stabilitatea certă a valorii lui Z trebuie să fie confirmată din o serie de determinări suplimentare. Studiul descendenților ale căror caracteristici sînt cunoscute, procedeu întîlnit la elementele anterioare 105 și 106, nu ar fi întotdeauna aplicabil la elementele supergrele. În acest caz lanțul dezintegrărilor s-ar putea termina în domeniul regiunii de relativă stabilitate. O elucidare a existenței componentei ar fi deci neapărat însoțită de o separare chimică.

BIBLIOGRAFIE (Capitolele 10–18)

1. S. G. THOMPSON, A. GHIORSO, G. T. SEABORG, *Phys. Rev.*, **77**, 838 (1950)
2. J. FUGER, J. R. PETERSON, J. N. STEVENSON, M. NOE, R. G. HAIRE, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 1725 (1975)
3. J. A. FABEY, J. R. PETERSON, R. D. BAYBARZ, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **8**, 101, (1972)
4. J. R. PETERSON, J. A. FABEY, R. D. BAYBARZ, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 3345 (1971)
5. L. I. GUSEVA, G. S. TIKHOMIROVA, *J. Radioanal. Chem.*, **52**, 369 (1979)
6. S. FRIED, D. COHEN, S. SIEGEL, B. TANI, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **4**, 495 (1968)
7. K. W. BAGNALL, „The Actinide Elements", Elsevier, Amsterdam, 1972
8. F. BUNUȘ, „Chimie nucleară", Editura Științifică, București, 1976
9. J. J. KATZ, G. T. SEABORG, „The Chemistry of the Actinide Elements", Methuen, London, 1957
10. G. T. SEABORG, „Man Made Transuranium Elements", Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1963
11. GMELIN Handbuch der Anorganischen Chemie, Band 21, Transurane, D 2 Springer, Berlin, 1975
12. E. K. HYDE, I. PERLMAN, G. T. SEABORG, „The Nuclear Properties of the Heavy Elements", II, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1964
13. C. M. LEDERER, V. S. SHIRLEY, edit., „Table of Isotopes", J. Wiley, New York, 1978
14. W. MULLER, H. BLANK edit. „Heavy Element Properties", North Holland, Amsterdam, 1976.
15. E. P. HORWITZ, C. A. A. BLOOMQUIST, D. J. HENDERSON, D. E. NELSON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 3255 (1969)
16. K. A. GAVRILOV, E. GVUZDZ, I. STARY, WONG TUNG SEN, *Talanta*, **13**, 471 (1966)
17. N. B. MIKHEEV, V. I. SPITSYN, A. N. KAMENSKAYA, B. A. GVOZDEV, V. A. DRUIN, I. A. RUMER, R. A. DYACHKOVA, N. A. ROZENKEVITCH, L. N. AUERMAN, *Inorg. Nucl. Chem. Letts.*, **8**, 929 (1972)
18. A. H. W. ATEN, „Actinide Reviews", Elsevier, Amsterdam, 1968
19. C. KELLER, „The Chemistry of Transuranium Elements", Verlag Chemie, Berlin, 1971
20. G. R. CHOPPIN, B. G. HARVEY, S. G. THOMPSON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2**, 66, (1956)
21. E. K. HULET, R. W. LOUGHEED, J. D. BRADY, R. E. STONE, M. S. COOPS, *Science*, 158, 486 (1967)
22. E. P. HORWITZ, C. A. A. BLOOMQUIST, *Inorg. Nucl. Chem. Letts*, **5**, 753 (1964)
23. I. A. LEBEDEV, G. N. YAKOVLEV, *Radiohimia*, **3**, 455 (1961)

24. G. T. SEABORG, *J. Chem. Educ.*, **36**, 38 (1958)
25. R. J. SILVA, T. SIKKELAND, M. NURMIA, A. GHIORSO, E. K. HULET, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 3405 (1969)
26. A. AZIZ, S. LYLE, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 3471 (1969)
27. R. J. SILVA, W. J. McDOWELL, O. L. KELLER, J. R. TARRANT, *Inorg. Chem.*, **13**, 2233 (1974)
28. J. MALY, T. SIKKELAND, R. J. SILVA, A. GHIORSO, *Science*, **160**, 1114 (1968)
29. R. J. SILVA, T. SIKKELAND, M. NURMIA, A. GHIORSO, *Inorg. Nucl. Chem. Letts.*, **6**, 733 (1970)
30. J. MALY, *Inorg. Nucl. Chem. Letts.*, **3**, 373 (1967)
31. J. MALY, B. B. CUNNINGHAM, *Inorg. Nucl. Chem. Letts.*, **3**, 445 (1967)
32. A. GHIORSO, B. HARVEY, G. R. CHOPPIN, S. G. THOMPSON, G. T. SEABORG, *Phys. Rev.*, **98**, 1518 (1955)
33. R. L. PROPST, M. L. HYDER, *Nature*, **221**, 1142 (1969)
34. A. GHIORSO, T. SIKKELAND, A. E. LARSH, A. E. LATIMER, *Phys. Rev. Lett.*, **6**, 473 (1961)
35. E. D. DONETS, V. SHEGOLEV, V. A. ERMAKOV, *Atomnaya Energia*, **13**, 109 (1965)
36. T. JOHANSON, S. G. NILSSON, Z. SZYMANSKI, *Ann. Phys.*, **5**, 377 (1970)
37. W. D. MYERS, W. J. SWIATECKI, *Nucl. Phys.*, **81**, 1, (1961)
38. C. F. TSANG, S. G. NILSSON, *Nucl. Phys. A*, *140*, **289** (1970)
39. V. E. VIOLA, *Nucl. Phys. A* 139, **188** (1969)
40. B. A. GVOZDEV, E. GARD, S. IONESCU, C. SABĂU, S. SPIRIDON, *Radiochimia*, **12**, 612 (1970)
41. G. N. FLEROV, V. A. DRUIN, *At. Energ. Rev.*, **8**, 225 (1970)
42. I. ZVARA, V. T. CHUBURKOV, R. CALETKA, M. R. SHALAEVSCI, *Radiohimia*, **11**, 153 (1970)
43. G. N. FLEROV, Yu. Ts. OGANESIAN, Yu. V. LABANOV, V. I. KUZNETSOV, V. A. DRUIN, V. P. PERELYGIN, K. A. GAVRILOV, S. P. TRETYAKOVA, V. M. PLOTKO, *Atomnaya Energ.*, **17**, 310 (1964)
44. N. B. MIKHEEV, I. A. RUMER, *Radiohimia*, **14**, 492 (1972)
45. V. K. SLUIS, L. J. NUGENT, *Phys. Rev.*, **1**, 86 (1972)
46. L. NUGENT, J. L. BURNETT, M. A. MORSS, *J. Chem. Thermo*, **5**, 665 (1973)
47. R. J. ACKERMANN, E. G. RAUH, *J. Chem. Thermo.*, **7**, 211 (1975)
48. H. A. C. McKAY, „Principles of Radiochemistry," Butterworths, London 1971
49. E. A. ERIN, V. M. VITYUTNEV, V. V. KOPITOV, V. Ya. VASILIEV, *Radiohimia*, **4**, 560 (1979)
50. W. SEELMANN-EGGBERT, G. PFENNIG, H. MUNZEL, „Nuklidkarte", Der Bundesminister für Wissenschaftliche Forschung, Bonn, 1972
51. P. PASCAL, „Nouveau Traité de Chimie Minerale", XV, Mason, Paris, 1962
52. G. T. SEABORG, „Transuranium Elements", Benchmark Papers, Dowden, Hutchinson and Ross, Stroudsburg, Pennsylvania, 1978
53. E. K. HULET, R. W. LOUGHEED, P. A. BAISDEN, J. H. LONDRUM, J. F. WILD, R. D. LUNDQVIST, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **12**, 1743 (1979)

Capitolul 19

APLICAȚIILE ACTINIDELOR

În lucrarea de față s-a făcut o trecere în revistă a seriei actinidelor, cu elementele care o compun, cu caracteristici și proprietăți precum și cu rolul deosebit de important jucat de către unele din ele. În cele ce urmează se va face o descriere destul de scurtă a unor aplicații legate de aceste elemente.

19.1. REACTORUL NUCLEAR CA SURSĂ DE ENERGIE

Din cele discutate în capitolele acestei cărți s-a putut remarca aplicația cea mai importantă a unora și anume producerea de energie prin procesul controlat al fisiunii în lanț. Izotopii uraniului și plutoniului: ^{233}U, ^{235}U, ^{239}Pu, prezintă așa cum s-a văzut proprietatea de a fisiona sub acțiunea neutronilor lenți, eliberînd o mare cantitate de energie și un număr de neutroni care întrețin în anumite condiții reacția în lanț. La rîndul lor neutronii rapizi produc fisiunea altor elemente grele între care pe cea a ^{238}U proces aplicat la fisiunea în lanț în reactorul cu neutroni rapizi.

^{232}Th și ^{238}U sînt elemente fertile care captează neutroni, trecînd prin dezintegrări β^- în ^{233}U și ^{239}Pu, materiale fisionabile produse artificial în reactorul nuclear. ^{235}U este singurul material fisionabil care se găsește în natură, însoțind întotdeauna ^{238}U în aceeași proporție.

Energia eliberată la fisiune pentru un atom fisionat este de cca 200 MeV și constă din radiația emisă, din căldură, energia fragmentelor expulzate etc. Pentru ca reacția în lanț în reactorul nuclear să decurgă în condiții optime, căldura eliberată trebuie preluată de un fluid de răcire. În cazul reactorilor cu neutroni termici, fluidul de răcire este apa sub presiune sau în fierbere. Este cunoscut faptul că apa este cel mai bun moderator pentru neutroni și totodată ca fluid de răcire are caracteristici bune. În cazul reactorilor cu apă sub presiune PWR, fluidul primar de răcire preia energia calorică eliberată în reactor și o cedează unui circuit secundar de apă producătoare de abur ce va alimenta turbina. Pentru centralele nucleare în care fierberea apei este permisă chiar în

reactor (BWR), aburul produs va antrena o turbină fără să se mai folosească un circuit intermediar de răcire. Unii reactori construiți în Anglia (AGR) sînt moderați cu grafit și răciți cu un gaz sub presiune (He, CO_2) care va ceda căldura preluată unui circuit secundar cu apă producătoare de abur care apoi se va supraîncălzi.

Reactorii cu neutroni rapizi FBR se bazează pe fisiunea uraniului produsă în reacția în lanț unde prezența neutronilor termici nu este permisă. În această alternativă fisionează atît ^{235}U, ^{238}U cît și eventual ^{239}Pu produs în cantitate mai mare decît este consumat ^{235}U. Prezența apei ca fluid de răcire direct, ca în cazurile precedente, nu este admisă în acest tip de reactor deoarece ar modera neutronii. Ca fluid de răcire se folosesc unele metale în stare lichidă, în general sodiu și potasiu care nu moderează neutronii și pot prelua mari cantități de căldură. Căldura preluată este cedată printr-un schimbător unui circuit secundar constituit din același tip de fluid (Na + K). Acest ultim circuit de sodiu și potasiu va transfera căldura purtată, printr-un schimbător, unui circuit de apă producătoare de abur care după supraîncălzire va alimenta turbina.

În toate alternativele discutate se va produce abur care va alimenta o turbină. Aceasta la rîndul său va antrena un alternator care produce electricitate. Aburul obținut mai poate fi folosit și la încălziri sau în alte scopuri. În final deci se întîlnește un agregat clasic producător de energie electrică, singura deosebire constă în faptul că reactorul nuclear înlocuiește cazanul de abur. Astăzi se construiesc reactori care pot produce 1000 MW energie electrică. În cadrul Capitolului 5 s-a insistat asupra tipurilor de reactori nucleari utilizați în centrale de putere astfel că nu mai este cazul să se dea detalii suplimentare.

Trebuie subliniat că în stadiul actual al crizei energetice reactorii nucleari sînt singura alternativă iar uraniul ca și toriul care se află în cantități mari în natură pot oferi o ieșire din acest impas pentru o perioadă îndelungată. Dezavantajul principal al energiei de origine nucleară constă în rezidiile radioactive care trebuiesc prelucrate, depozitate pentru o perioadă îndelungată cu riscul foarte puțin probabil de contaminări. Acest dezavantaj a fost mult subliniat de oponenții acestui sistem de a produce energie. Despre deșeurile radioactive s-a discutat în amănunțime în Capitolul 7 la subcapitolul reprocesării combustibilului nuclear.

Pe de altă parte s-a menționat că prin perfecționările aduse în centralele nucleare costul energiei electrice este mai mic decît cel realizat în termocentralele clasice. Această tendință se va accentua deoarece costul combustibililor clasici (mai ales lichizi) urcă vertiginos (1980). Costul uraniului indică de asemenea tendințe de urcare dar ritmul este mai scăzut și în orice caz odată cu intrarea în funcțiune a centralelor nucleare bazate pe reactori rapizi necesarul de uraniu va scădea. Această scădere se va accentua și datorită reprocesării cu introducerea plutoniului în circuit.

În afară de rezervele mari de uraniu care există și care pot satisface nevoile omenirii încă mulți ani de aici înainte, mai există rezerve cel puțin egale de toriu care va fi și el folosit în acest scop. Amănunte asupra acestui subiect s-au dat în Capitolul 5.

19.2. REACTORII NUCLEARI PENTRU CERCETARE

Reactorul nuclear produce nu numai energie eliberată în decursul reacțiilor în lanț care au loc, dar din procesul fisiunii rezultă fragmente respectiv izotopi radioactivi precum și transuraniene din procesele de captură neutronică. În prezent s-au pus la punct procedee care s-au discutat în Capitolele 6, 7, 8 care permit separarea transuranelor, în special plutoniul prin reprocesare, de marea cantitate de PF. Dintre produsele de fisiune unele și-au găsit o aplicabilitate în tehnică deoarece obținerea lor prin iradiere cu neutroni nu este rentabilă. Altele deși rezultă la fisiune se preferă să se prepare în reactor în flux neutronic. Aplicațiile acestora nu fac parte din topica lucrării de față. În ce privește transuranele se va reveni asupra aplicațiilor lor.

Reactorul nuclear este cea mai importantă sursă existentă de neutroni folosită în cercetare. Studii intense de fizică se fac astăzi asupra lor privind elucidarea naturii particulelor nucleare.

Dacă în canalele, special amenajate în reactor, se introduc diverse elemente ale sistemului periodic, acestea, captînd neutroni, devin radioactive. Reacțiile care au loc cu neutronii lenți sînt de tipul (n, γ) iar izotopul rezultat avînd un exces de neutroni față de raportul caracteristic de stabilitate neutroni/protoni, este radioactiv și în general β^- emițător. Prin acest mod de dezintegrare izotopul radioactiv rămîne de obicei excitat iar dezactivarea finală se face la starea fundamentală prin emisii γ. În reactorul nuclear se pot deci obține izotopii radioactivi doriți iradiind ținte corespunzătoare în procese (n, γ). Alți izotopi, dar în cantități mai mici, se pot produce prin reacții de tip (n, p), $(n, 2n)$, (n, α) care au loc cu neutroni rapizi. Cîteva reacții de acest tip se obțin și cu neutronii lenți. Cu ajutorul tabelelor nucleare ca *„Nuklidkarte"* se poate ușor prevedea natura izotopului rezultat împreună cu caracteristicile nucleare prin bombardarea unei ținte constituite din un element pur. Cantitatea de izotop radioactiv căutată depinde de abundența izotopică (izotopii stabili existenți în elementul pur), de timpul de înjumătățire al izotopului rezultat, de secțiunea eficace a reacției nucleare (probabilitatea procesului) precum și de timpul de iradiere t și de intensitatea fluxului neutronic Φ. Toate aceste considerații se pot include într-o relație matematică simplă de mare importanță în care

numărul de nuclee radioactive induse dN/dt în intervalul de timp dt este dat de:

$$(dN/dt) = N\sigma\Phi, \tag{1}$$

unde N este numărul de nuclee țintă.

Nuclidul radioactiv obținut se dezintegrează la rîndul său după relația exponențială bine cunoscută care în varianta de față:

$$N\sigma\Phi e^{-\lambda t} \tag{2}$$

unde λ este constanta de dezintegrare o caracteristică a fiecărui izotop dependentă de $T_{1/2}$ și anume $\lambda = 0{,}693/T_{1/2}$.

Din cele două relații se deduce imediat că radioactivitatea existentă la timpul t este:

$$(dN/dt) = N\sigma\Phi(1 - e^{-\lambda t}) \tag{3}$$

Iradierea unui element în stare pură nu este întotdeauna posibilă și atunci se alege un compus chimic cît mai simplu în care restul componentelor atomice trebuie să aibă fie un σ foarte mic fie să rezulte izotopi radioactivi de viață foarte scurtă, care dispar rapid lăsînd doar nuclidul principal căutat.

Izotopii radioactivi astfel obținuți au vaste întrebuințări în medicină, tehnică, agricultură etc. Aceste aplicații însă nu fac obiectul lucrării de față.

În reactorii nucleari cu fluxuri intense de neutroni se pot însă obține o serie de elemente transplutoniene prin capturi succesive de neutroni și emisii β^- așa cum s-a mai arătat. Prin aceste procese s-a menționat că se poate ajunge pînă la Fm. De la acest element în sus captura neutronică nu mai este favorizată pentru motivele discutate la capitolele respective. Probabil că astfel de procese ar putea avea loc în exploziile nucleare. Dintre transplutoniene unele și-au găsit aplicații importante ca surse de radiații nucleare sau ca surse de neutroni și nu este exclus ca bomba cu neutroni să fie asociată într-un fel sau altul de aceste elemente.

De la Fm în sus actinidele se obțin în cantități mici și se pare numai prin reacții nucleare cu ionii grei așa cum s-a arătat. Obținerea lor este asociată cu mașini de accelerare speciale care imprimă energia necesară ionilor grei. Cercetările care se fac în acest domeniu îi preocupă mult pe oamenii de știință și laboratoare special amenajate prevăzute cu accelratori și calculatoare precum și altă aparatură sofisticată deosebit de costisitoare este folosită pentru elucidarea comportării actinidelor, a nucleului lor precum și la obținerea elementelor transactinide. Astfel de laboratoare renumite pentru studii de acest fel sînt cele de la Dubna (URSS) și Berkeley (SUA).

19.3. REACTORII NUCLEARI ÎN TRANSPORTURI

O primă utilizare a reactorului nuclear în transporturi ca sursă de abur pentru turbină este legată de o aplicație în domeniul militar și anume la submarine. Primele submarine propulsate cu ajutorul unui astfel de reactor au fost Nautilus și Skate. Astăzi submarinele atomice folosind reactori cu apă sub presiune pot naviga imersat zeci de mii de km, fără a fi necesară o alimentare cu combustibil, oxigen etc. Submarinul Ohio de 18 000 tone al cărui cost este aproximat la 1,2 miliarde dolari (1979) posedă o putere de cca 60 MW care-i permite să atingă viteze de peste 75 km/h la 200 m adîncime. Capacitatea sa de luptă este asigurată de 24 rachete Trident (7500 km rază de acțiune) fiecare fiind prevăzută cu 12 focoase nucleare (total 288 focoase) care pot fi lansate pe fundul mării unde submarinul nu poate fi detectat cu dispozitive sonar.

Reactorii nucleari au mai fost folosiți la propulsia unor nave mari de suprafață ca cele comerciale sau mai ales militare ca portavioane (Nimitz). Spărgătorul de gheață Lenin este prevăzut cu un reactor nuclear care-i permite să navigheze timp îndelungat departe de baze.

19.4. PROPULSIA RACHETELOR CU REACTORII NUCLEARI

Rachetele clasice care folosesc combustibil chimic necesită cantități enorme din această componentă precum și de oxidant, în vederea parcurgerii distanțelor mari care intervin în zborurile extraterestre. Greutatea utilă a rachetei este astfel mult redusă deoarece cele două componente ocupă cea mai mare parte a spațiului disponibil. Impulsul specific al unei rachete nucleare va fi mai bun decît acela obținut cu o rachetă chimică. Superioritatea unui astfel de sistem este aproximată la un factor de doi și deci se va reflecta asupra încărcăturii utile transportate de rachetă. Motorul unei rachete nucleare va fi constituit din un reactor iar energia eliberată la fisiune va fi preluată de hidrogenul lichid a cărui temperatură va urca la cca 2500° sau chiar mai mult. Hidrogenul va produce în aceste condiții un impuls apreciabil. Puterea unui astfel de reactor nuclear va trebui să fie mare, lucrînd cu combustibil puternic îmbogățit. Puterea specifică la rîndul său va fi de asemenea apreciabilă.

Materialele de construcție deosebit de solicitate sînt alese de așa manieră pentru a rezista la condiții de lucru grele un timp îndelungat, ținînd seama de temperaturile care intervin precum și de faptul că reactorul are dimensiuni reduse iar răcirea se face cu gaz. Experiențe cu astfel de reactori s-au efectuat în SUA și URSS. Sistemele întrebuințate în SUA denumite KIWI erau proiectate pentru reactori de 1 000 MW sau chiar mai mult și au dat rezultate încurajatoare. Începînd din

1963 studiile începute pe KIWI au continuat cu reactori PHOEBUS 2 unde s-au realizat puteri de 4000 MW timp de 12 min şi s-au menţinut în funcţie 30 min. Lucrările experimentale au fost continuate şi s-a realizat apoi sistemul NERVA bazat pe un reactor de 1100 MW iar datele obţinute au dus la concluzia că o astfel de rachetă poate fi construită. Cu toate avantajele menţionate iniţial impulsul realizat într-o rachetă de tip SATURN V care foloseşte combustibil chimic este mult mai mare. Pentru aceste considerente încă mult timp rachetele chimice vor predomina însă dacă acestea sînt preferabile pentru părăsirea Pămîntului, rachetele nucleare ar putea fi mai eficace la zboruri îndelungate interplanetare. Pentru a învinge atracţia gravitaţiei terestre rachetele chimice dezvoltă puterea necesară dar consumă cantităţi enorme de combustibil şi oxidant.

19.5. DESALINIZAREA APEI

În multe zone ale globului cantitatea de apă potabilă este insuficientă pentru satisfacerea nevoilor locuitorilor săi. Astfel de regiuni sînt numeroase pentru a aminti doar zonele aride din jurul Golfului Persic, din Africa, Asia, India, America de Nord etc. Apa este necesară de asemenea pentru a iriga terenurile agricole. Deoarece mările şi oceanele sînt rezerve suficiente de apă pentru a satisface nevoile omului se pune problema folosirii acesteia. În acest scop trebuie însă îndepărtate sărurile existente în aceste ape. Apare aşadar problema desalinizării apei de mare. Tehnologia actuală poate realiza acest deziderat pe mai multe căi: metode chimice ca schimbul ionic, electroliza, extracţia cu solvenţi sau metode fizice ca distilarea apei, îngheţarea ei, osmoză etc. În cele ce urmează se vor descrie doar metodele cele mai răspîndite.

Actualmente există uzine care efectuează distilarea apei sărate prin trecerea acesteia, prealabil încălzite, în camere sub vid unde are loc fierberea imediată. Aburul obţinut pe această cale este apoi condensat. Operaţia respectivă se repetă în o serie de camere în care vidul creşte treptat iar temperatura de fierbere scade. În Texas (Freeport) există o astfel de uzină pentru a da doar un exemplu care trece apa sărată în o serie de evaporatoare cu efect multiplu şi care lucrează conform principiului cunoscut sub presiune scăzută. Aburul produs este condensat iar productivitatea acestei uzine era de 10^6 galoane pe zi. Astăzi se construiesc uzine mai mari.

În alte uzine se aplică principiul comprimării adiabatice a aburului saturat. Procedeul are loc cu recuperare de căldură iar singurul consum de energie se datoreşte comprimării.

Pentru multe ţări industrializate apa existentă nu mai este suficientă astfel că sînt necesare şi în acest caz uzine de desalinizare a apei. Ţinînd seama de acest considerent uzine de acest fel s-au construit sau

sînt în construcţie în: SUA, Ţările arabe, Italia, Grecia, Israel, URSS etc. Problema se pune în prezent în a efectua încălzirea apei cu ajutorul unui reactor nuclear cînd totodată se poate obţine şi energie electrică aşa cum s-a văzut. Astfel de uzine există deja iar altele sînt în construcţie. Proiecte importante s-au imaginat în vederea irigării terenurilor agricole cu apa obţinută pe această cale cînd productivitatea unei astfel de uzine ar fi de 10^9 galoane/zi iar necesarul de energie de 2 000 MW. O uzină sovietică (BN-350) produce 150 MW şi 10^5 t/zi apă.

Pe de altă parte s-au făcut studii intense în vederea construirii unor complexe agroindustriale folosind centrale nucleare atît pentru a produce energie electrică cît şi apa necesară zonei aride în care se află situate. Energia electrică ar putea astfel fi folosită la electroliza apei cu producere de hidrogen care se ştie că este materia primă (împreună cu azotul din aer) pentru sinteza amoniacului. Din amoniac apoi se poate obţine acid azotic şi în final îngrăşăminte chimice cu azot pentru complexul agroindustrial menţionat. În eventualitatea că ar fi necesare şi îngrăşăminte pe bază de fosfaţi aceasta ar fi singura materie primă care s-ar aduce. Dar şi acest lucru s-ar rezolva destul de simplu în multe cazuri deoarece în astfel de zone se găsesc uneori şi fosfaţi astfel că şi această materie primă s-ar afla în apropiere. Trebuie subliniat că importanţa unor astfel de complexe agroindustriale ar schimba faţa deşerturilor sau a altor zone aride.

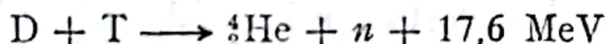
19.6. BOMBA ATOMICĂ ŞI CU HIDROGEN

Prima aplicare a reacţiei în lanţ necontrolate în ^{235}U sau ^{239}Pu a fost bomba atomică obţinută în timpul ultimului război în SUA şi folosită asupra Japoniei (Hiroshima, Nagasaki). Astăzi bomba atomică este produsă şi în alte ţări (SUA, URSS, Anglia, Franţa, China, India şi probabil Israel şi Africa de Sud) — 1980. Dar mai trebuie menţionat că şi alte ţări avansate posedă tehnologie suficientă pentru a o realiza. Principiul de funcţionare este destul de simplu şi se bazează pe atingerea masei critice folosind ^{235}U sau ^{239}Pu. Astfel o bombă poate fi imaginată a fi constituită din una sau mai multe bucăţi din cele două elemente izotopice menţionate care fiecare sînt subcritice. Joncţiunea lor ar duce la masa critică, la reacţia în lanţ care se propagă cu o viteză enormă, la degajarea fantastică de energie într-un timp extrem de mic şi respectiv la explozia cu caracter destructiv inimaginabil însoţită de unda de şoc puternică, de căldură, radiaţii penetrante inclusiv neutroni ca şi fragmentele de fisiune puternic radioactive. Joncţiunea în vederea atingerii masei critice trebuie să se facă extrem de rapid altfel efectul este extrem de redus probabil local. Masa critică a fost între timp mult micşorată iar bomba perfecţionată. După o astfel de explozie mediul

rămîne contaminat radioactiv mult timp ca urmare a fragmentelor de fisiune emițătoare de radiații β și γ precum și de transurane α emițătoare.

Bomba atomică poate fi însă folosită și în scopuri pașnice la escavări, schimbări masive ale reliefului în vederea construirii unor lacuri artificiale, canale etc. Cu toate aceste avantaje există și limitări care nu au fost total eliminate, în special contaminarea radioactivă a mediului ambiant un timp îndelungat.

Așadar fisiunea nucleelor grele de la sfîrșitul tabelului periodic are loc cu degajare de energie. Sinteza unor elemente are loc de asemenea cu eliberare de energie. Sinteza sau fuziunea acestor nuclee a jucat de asemenea un rol important în producerea bombei de hidrogen adică a reacției termonucleare care se propagă necontrolat. În procesul fuziunii nucleelor intervine bariera lui Coulomb astfel că pentru a face să reacționeze două nuclee este nevoie de energie foarte mare. Tranziția prin efect tunel depinde de barieră și de masa particulei astfel că acest fenomen joacă în cazul de față un rol redus. Bariera lui Coulomb crește cu Z și pentru acest motiv este ușor de explicat rolul jucat de elementele cele mai ușoare ca hidrogenul, deuteriul, tritiul în reacțiile termonucleare adică de fuziune. Două nuclee de deuteriu (reacție D + D) se pot uni (fuziona) pentru a produce heliu eliberînd totodată multă energie. O reacție de fuziune deosebit de importantă este cea care are loc între deuteriu și tritiu adică reacția D + T care este reprezentată mai jos:



$$\mathrm{D} + \mathrm{T} \longrightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + n + 17{,}6\ \mathrm{MeV}$$

Reacția este deci exoergică și nu are un prag caracteristic dar începe de la cca 9 keV și prezintă o rezonanță largă la cca 100 keV iar He rezultat nu posedă stări excitate astfel că neutronii obținuți sînt monoenergetici. Reacția degajă o energie de 17,6 MeV iar cea mai mare parte din aceasta este preluată de neutronii rapizi monoenergetici de 14,2 MeV.

Reacțiile termonucleare sînt deosebit de importante ele fiind sursa de energie produsă în soare sau în stele.

Încercările de a elibera această energie în reacții termonucleare controlate nu au dat încă rezultate definitive pentru a permite construirea unor instalații de acest gen care ar rezolva nevoile energetice ale omenirii. Ținînd seama de bariera lui Coulomb precum și de alte efecte, pentru a iniția și menține un astfel de proces termonuclear este nevoie de o energie enormă care, exprimată în temperatura necesară pragului, ar fi de ordinul 10^6 °C. Avantajul metodei constă în faptul că elementele combustibile ar fi H, D, sau T care sînt ușor de obținut, primele două se găsesc în natură în cantități enorme (apă).

Pînă în prezent s-au produs și menținut doar reacțiile termonucleare din bomba cu hidrogen. Dacă în cazul bombei atomice de fisiune cu ^{235}U sau ^{239}Pu este vorba de o putere explozivă exprimată în kilotone

TNT, în bomba cu hidrogen energia care se poate elibera este mult mai mare şi este de ordinul mega sau zeci de megatone TNT. Mijloacele clasice prin care s-ar iniţia bomba, respectiv reacţia termonucleară, nu sînt suficiente. Temperatura enormă necesară poate fi furnizată numai de o bombă de fisiune care poate realiza cca $50 \cdot 10^6$ °C, permiţînd astfel iniţierea reacţiilor termonucleare. O bombă cu hidrogen va consta din o bombă de fisiune care va fi înconjurată de deuteriu lichid (într-un vas Dewar) în cazul bombei umede sau alte variante cu deuteriu + + tritiu. Bomba uscată ar putea conţine o deuterură eventual de litiu. Toate acestea sînt doar presupuneri vagi deoarece astfel de date nu sînt furnizate iar concluziile respective s-au obţinut pe baza unor analize a fragmentelor radioactive din atmosferă după o astfel de explozie.

În afară de aspectul militar al problemei, bomba cu hidrogen ca şi cea atomică poate fi folosită în scopuri paşnice. În cazul acestor explozii intervin limitări legate de contaminarea radioactivă a mediului deoarece în afară de fragmentele de la fisiune intervin şi neutronii din procesul fuziunii în anumite tipuri de reacţii.

În SUA a existat aşa-numitul program „*Plowshare*" care a prevăzut utilizarea acestui gen de explozii în scopuri paşnice. În cadrul acestui program în 1962 s-a efectuat o astfel de explozie subterană la 200 m adîncime. O cantitate de 12 milioane tone rocă a fost dislocată în experienţa Sedan, formînd un crater imens. Explozii de acest fel ar fi utile la escavări de canale, porturi, trecători prin munţi etc. Un canal similar cu Panama ar necesita eforturi uriaşe folosind mijloace clasice însă aplicarea exploziilor nucleare ar simplifica mult lucrurile. Dar aşa cum s-a arătat contaminarea radioactivă este bariera cea mai serioasă în calea acestor experienţe care dealtfel sînt limitate doar la explozii subterane prin tratatul de neproliferare a armelor nucleare.

În proiectul Gnome, explozia unei bombe la 400 m a dus la obţinerea unei cavităţi subterane enorme. Astfel de explozii ar putea face ca gazele naturale reţinute în formaţiile geologice să fie eliberate mai uşor şi pe urmă captate. În unele cazuri forajele clasice nu duc la eliberarea gazelor naturale. Cavităţile subterane obţinute pe această cale ar putea fi folosite la depozitarea gazelor sau chiar a lichidelor combustibile. Proiectul Ketch propune formarea unei astfel de cavităţi la cca 1000 m adîncime în care apoi s-ar depozita gaz metan.

Valorificarea enormelor zăcăminte de hidrocarburi solidificate reţinute în roci calcaroase în SUA s-ar putea face prin explozii subterane unde în urma lichefierii s-ar obţine ţiţei.

Aşadar pînă în prezent doar reacţiile termonucleare necontrolate obţinute în explozii ale bombei cu hidrogen pot fi aplicate dar la scară destul de limitată.

Mult mai interesante sînt însă reacţiile termonucleare controlate care vor produce energia viitorului.

La temperaturi ridicate atomii de D și T vor fi complet ionizați astfel că fluidul denumit plasmă va consta din electroni și ioni pozitivi. O descărcare electrică într-un astfel de gaz sau o încălzire puternică pot duce la formarea plasmei, care va trebui să fie neutră adică sarcinile negative (electronii) să fie egale cu cele pozitive. Spre deosebire de un gaz oarecare plasma este un gaz bun conducător de electricitate. Nucleele din plasmă se caracterizează prin o distribuție gaussiană a energiei deci vor exista întotdeauna unele din ele ce vor poseda energii foarte mari capabile de a produce fuziunea. Acest proces va avea loc în instalații special construite, deosebit de sofisticate și deci costisitoare.

Un reactor termonuclear ar trebui să conțină un număr mare de nuclee de energii satisfăcătoare, un timp suficient de lung ca să aibă loc reacțiile de fuziune. Astfel de nuclee desigur trebuie menținute într-un spațiu definit și trebuie evitată ciocnirea cu pereții, deoarece la temperaturile respective nici un material nu va putea să reziste. Pe de altă parte ciocnirea cu pereții ar duce la răcirea plasmei. Menținerea particulelor din plasmă în regiuni bine definite se face cu ajutorul unor cîmpuri electrice și magnetice. Astăzi s-au construit astfel de instalații în care se studiază procesele menționate. La Princeton (SUA) s-au atins temperaturi ale plasmei de $60 \cdot 10^6$ K în experiențe de fuziune de tip Tokamak. Reacția nucleară aleasă este D + T pentru avantajele deja discutate.

Într-un reactor de acest tip fuziunea este bazată pe laser și se lucrează discontinuu. Într-un alt tip de reactor multiplicator de energie este tipică instalația cu „Oglindă magnetică". Aici D + T sînt injectate la energie mare, menținute într-o trapă magnetică un timp destul de lung în care va avea loc fuziunea cu degajare de energie. Un al treilea tip de reactor se bazează pe cîmpuri magnetice toroidale. Combustibilul este injectat în plasma care arde, iar produsele de reacție sînt apoi eliminate printr-un divertor magnetic.

Se presupune că pe baza rezultatelor obținute, instalațiile de tip Tokamak în construcție vor produce energie de zeci de MW începînd din 1980.

19.7. ACTINIDELE CA SURSĂ RADIOACTIVĂ DE ENERGIE

În afară de reactorul nuclear care este o sursă mare de energie echivalentă cu centralele termoelectrice mari, mai există unele actinide care pot fi folosite ca sursă radioactivă de energie calorică sau electrică. Energia obținută în acest caz este mult mai redusă însă durata de viață a unei astfel de surse este mult mai mare comparabil cu sursele chimice. Ultimul factor a introdus acest tip de sursă energetică în practica medicală, în tehnică, cercetare etc. În cele ce urmează se vor da cîteva exemple de acest fel.

Surse de energie folosite în medicină

În tulburările cardiace există suferinzi a căror viață poate fi salvată dacă în momente de criză inima este repusă în funcțiune prin impulsuri electrice. Stimulatori de pulsuri ai inimii *(pacemakers)* există de mai mult timp însă o problemă dificilă este înlocuirea frecventă a bateriei electrice. Un astfel de aparat are doi electrozi implantați în inimă iar în momentul cînd pulsul devine neregulat sînt trimise impulsuri electrice regulate care repun inima în funcționare normală. Întregul aparat este fixat chirurgical în torace. Bateria clasică este în prezent înlocuită cu una radioactivă mai constantă și de viață mai lungă. Principiul de funcționare a sursei electrice se bazează pe conversia căldurii rezultate prin frînarea (absorbția completă) radiațiilor α emise de o sursă radioactivă de ^{238}Pu, în electricitate prin efect termoelectric. Sursa de radiații α și deci de căldură este ^{238}Pu iar termoelementul este constituit din siliciură de cobalt sau telurură de plumb. Sursa caldă este pastila de ^{238}Pu iar sursa rece este suprafața exterioară. Desigur sursa radioactivă de ^{238}Pu se află într-o capsulă care nu va permite ca radiațiile α emise să o părăsească. Se știe că radiațiile α sînt particule de He dublu ionizate emise cu energie cuprinsă în general între 2—8 MeV. Particulele α au o mare putere de ionizare deci ele interacționează cu mediul și sînt total reținute chiar de o foaie de hîrtie. Bateria radioactivă are o viață minimă de 10 ani după care se poate înlocui pe cale chirurgicală.

Deoarece ^{238}Pu este folosit frecvent ca sursă radioactivă în baterii electrice de felul celor discutate este bine să se reamintească modul de obținere a acestuia în reactorul nuclear. În reactorul nuclear ^{238}U într-o reacție $(n, 2n)$ trece în ^{237}U care la rîndul său se dezintegrează prin emisie β^- trecînd în ^{237}Np. În continuare ^{237}Np trece într-o reacție (n, γ) în ^{238}Np. Acesta din urmă este și el un emițător β^- care prin dezintegrare trece în ^{238}Pu. Astfel în reactor ^{239}Pu va conține în afară de alți izotopi ai săi și ^{238}Pu. Obținerea ^{238}Pu pur care este necesar în scopul amintit se realizează prin introducerea ^{237}Np separat chimic așa cum s-a arătat la Capitolul 6, în reactor. Așadar Np pur este acum iradiat cu neutroni în canalele special amenajate pentru producere de izotopi. Prin captură neutronică însoțită de dezintegrarea β^- se ajunge așa cum s-a menționat la ^{238}Pu. În continuare se face o separare chimică a ^{238}Pu de Np folosit ca țintă.

În prezent se fac cercetări intense pentru a se pune la punct o inimă artificială care ar fi o pompă cu funcționare continuă și care va fi antrenată de un sistem alimentat cu o baterie de același gen dar mai puternică și de viață lungă.

Surse de energie folosite în tehnică

Odată cu trimiterea sateliţilor în spaţiul extraterestru a fost necesară alimentarea cu energie electrică (mică putere) a diverselor aparate de navigaţie aeriană şi control. În prezenţa omului în satelit, era necesară această sursă pentru a menţine temperatura mediului, a purifica aerul şi a crea condiţii de viaţă acceptabile. Bateriile chimice ca şi pilele cu combustie aveau o viaţă limitată deşi ultimele au fost şi sînt de un real folos în condiţiile de lucru spaţiale. Bateriile solare, deşi foarte utile şi ele, necesită anumite dimensiuni pentru a capta radiaţiile solare şi la rîndul lor sînt eficace numai la lumină. Pe de altă parte trebuie amintit că eficacitatea acestor baterii solare scade la depărtarea de Soare căci intensitatea fluxului radiat scade cu patratul distanţei. Pe măsură ce un vehicul spaţial se îndepărtează în spaţiu pot să apară condiţii noi, intervalul de timp îndelungat exclude folosirea bateriilor chimice sau pilelor cu combustie iar îndepărtarea de Soare sau lipsa luminii pot duce la ineficacitatea bateriilor solare care dealtfel se şi degradează în timp. Singura sursă posibilă de energie electrică previzibilă, ar fi bateria nucleară. Căldura degajată la dezintegrarea ^{238}Pu poate fi folosită, respectiv convertită în energie electrică datorită unui efect termoelectric. Stabilirea unei surse radioactive care să prezinte un flux de radiaţii apreciabil, uşor convertibil în căldură, să aibă o viaţă suficient de lungă etc. este limitată la un număr restrîns de izotopi radioactivi. Introducerea semiconductorilor a dus la conversia directă prin efect termoelectric a căldurii în curent electric. Dintre izotopii radioactivi aparţinînd actinidelor s-au folosit ca surse de căldură ^{238}Pu, ^{242}Cm şi probabil se vor utiliza şi altele. Un astfel de generator ar putea avea o formă cilindrică, în centru fiind situată sursa radioactivă producătoare de căldură, iar în jurul său sînt dispuse termocuple legate în serie. În exterior există un ecran de protecţie care nu va permite radiaţiilor nucleare să părăsească mediul. Generatori de acest gen s-au construit în SUA, URSS, Anglia etc. În SUA generatorii amintiţi poartă denumirea de SNAP. Astfel SNAP 3-A s-a folosit în sateliţi ca generator de energie electrică cu o putere de 2,8 W obţinuţi cu o sursă de ^{238}Pu. Generatorul are o formă sferică iar ^{238}Pu este situat în zona centrală. Durata lui de funcţionare a depăşit 5 ani şi a alimentat instrumentele existente pe satelit ca şi transmiţătorii radio. SNAP 9-A cu o putere de 25 W a fost de asemenea utilizat pe un satelit, sursa radioactivă fiind ^{238}Pu. În schimb SNAP 11 a folosit ca sursă ^{242}Cm. SNAP 27 mai perfecţionat şi cu o putere mai mare de 63 W foloseşte ^{238} Pu.

În afară de aplicaţiile practice ale generatorilor nucleari de curent electric în sateliţi, aceştia şi-au găsit o utilizare şi pe pămînt. Astfel de surse sînt utile în zone nelocuite, la Pol, pentru a transmite date meteorologice. În largul mării există balize luminoase pentru a marca diverse zone şi pentru a se evita schimbarea frecventă a sursei de energie

s-au introdus generatori de felul celor folosiți în sateliți. Acești generatori s-au perfecționat mereu iar puterea lor a crescut apreciabil astfel că sînt tot mai mult utilizați acolo unde este nevoie de o sursă de energie un timp îndelungat.

Generatorul izotopic termoionic produce căldură suficientă pentru a smulge electronii de pe un emițător care apoi sînt transportați de vaporii de cesiu existenți în spațiul emițător-colector. Astfel apare o tensiune electrică la cele două capete. Sursa de căldură în acest caz este ^{244}Cm avînd un timp de înjumătățire de 18,1 a. Modul de obținere al acestui izotop al Cm este descris în Capitolul 9.

Tot în cadrul acestui punct trebuie menționat și reactorul nuclear ca sursă de energie electrică pentru sateliți, recomandabil pentru călătorii îndelungate.

Energia furnizată de acești reactori este mult mai mare. Reactorii destinați unor astfel de scopuri folosesc combustibil nuclear ^{235}U puternic îmbogățit sub formă de hidrură de uraniu împreună cu hidrură de zirconiu. Răcirea lui se face cu aliaje de Na+K topite iar controlul lui prin fluctuația reflecției neutronilor de către plăci de beriliu manevrate din exterior. Un reactor perfecționat de acest tip, SNAP 10-A, a fost lansat în spațiu în 1965. Greutatea lui de cca 500 kg cu o putere de 500 W electricitate a dat rezultate promițătoare. Fluidul de răcire Na+K trece peste 3000 elemente termionice de Si—Ge. Căldura preluată de fluid este în final cedată în spațiu printr-un radiator. Fluidul răcit este apoi recirculat.

19.8. ACTINIDELE CA SURSE DE NEUTRONI

Elementele seriei actinidelor, respectiv izotopii lor, sînt caracterizate prin faptul că toți membrii acesteia sînt radioactivi. Dintre modurile posibile de dezintegrare, radioactivitatea α se pare că este cea mai importantă. Unii izotopi ai acestor elemente sînt emițători α puternici și pentru acest motiv s-au folosit ca surse de radiații α. Radiațiile α au energii bine definite, spectrul lor fiind format din linii caracteristice pentru energiile emise. Aceste energii sînt în general cuprinse între 4—6 MeV suficiente pentru ca particulele α bombardînd unele elemente ușoare să pătrundă prin bariera lui Coulomb și să provoace reacții nucleare. Este cunoscut faptul, subliniat și la reacțiile termonucleare, că elementele ușoare au o barieră de potențial mai coborîtă. Astfel cu elementele ușoare radiațiile α dau reacții nucleare de tip (α, n).

$^{9}_{4}$Be bombardat cu particule α duce la următoarea reacție nucleară producătoare de neutroni: $^{9}_{4}\mathrm{Be}(\alpha, n)^{12}_{6}\mathrm{C}$. Sursa de radiații α poate fi ^{239}Pu sau ^{241}Am care se amestecă intim cu pulbere de Be obținîndu-se astfel fluxuri apreciabile de neutroni. Sursele radioactive de felul celor descrise aici produc fluxuri de neutroni de ordinul a $10^6 - 10^7$ n/s.

Înlocuirea Be cu B poate duce la reacţii nucleare similare producătoare de neutroni ca: $^{11}B(\alpha, n)^{14}N$. Sursele radioactive de neutroni sînt mult mai uşor de procurat decît un reactor nuclear şi mai puţin costisitoare dar prezintă dezavantajul unui flux neutronic mai redus. Neutronii obţinuţi sînt rapizi adică au energii de cca 1 MeV astfel că în cazul cînd sînt necesari neutroni lenţi pentru diverse reacţii nucleare ei trebuie moderaţi. Moderarea se face introducînd sursa într-un butoi cu apă sau parafină însă se va ţine seama că fluxul scade apreciabil cu distanţa proporţional cu $1/d^2$. Fluxul neutronic deşi mic comparabil cu un reactor nuclear este însă foarte constant.

Sursele radioactive de neutroni pot fi folosite în cercetări privind fizica neutronului sau comportarea lui în diverse medii. În cazul că se folosesc ca surse de neutroni pentru producerea unor reacţii nucleare însoţite de formarea unor izotopi radioactivi, procesul este decelabil numai în anumite cazuri. Din cauza fluxului destul de redus de neutroni se pot urmări procese nucleare sau se pot obţine izotopi radioactivi, în cantităţi foarte mici, numai în cazul cînd intervin secţiuni eficace mari. Aceleaşi observaţii rămîn valabile şi în cazul că ţinta se află în cantităţi suficiente iar izotopul indus să nu aibă o viaţă foarte lungă. Timpul de iradiere de asemenea avantajează evidenţierea proceselor nucleare. Moderarea neutronilor va duce la o micşorare a fluxului.

O altă caracteristică a actinidelor de care s-a mai vorbit în cadrul Capitolului 5 este fisiunea spontană. Procesul este dependent de Z şi, aşa cum s-a mai arătat, creşte cu acest parametru. Începînd de la Cf fenomenul devine important iar numărul de neutroni emişi de asemenea. Aceste elemente, respectiv unii izotopi ai lor pot fi folosiţi ca surse mari de neutroni. Izotopul ^{252}Cf emite la fisiunea spontană în medie 3,86 n per proces. Aşadar ^{252}Cf este o sursă apreciabilă de neutroni care poate emite $3 \cdot 10^9$ n/mg·s. Timpul de înjumătăţire la fisiunea spontană este de 82 a. Cu toate că există şi alţi izotopi ai Cf care se comportă similar faţă de fisiunea spontană nu prezintă importanţa acestuia. Unii au fie viaţa foarte lungă alţii foarte scurtă. ^{254}Cf ar produce de asemenea un flux acceptabil dar are un $T_{1/2}$ de cca 60 d. ^{252}Cf este o sursă de neutroni comparabilă cu cea produsă într-un reactor nuclear. Pentru acest motiv şi-a găsit aplicaţii multiple în cercetare cît şi în producţia de izotopi acolo unde un reactor nuclear nu este accesibil. Un domeniu cu aplicaţii importante este analiza prin activare (cele discutate sînt valabile şi pentru reactorii nucleari) în care un flux neutronic bombardînd o ţintă necunoscută, induce izotopi radioactivi care apoi pot fi detectaţi după radiaţia emisă, energia ei şi $T_{1/2}$. Măsurătorile se fac astăzi cu contori Ge—Li asociaţi cu analizori multicanal cu prelucrarea automată a datelor. Cunoscînd izotopii induşi se poate deduce reacţia nucleară care a avut loc şi respectiv natura ţintei. Prin etalonări potrivite se pot efectua determinări analitice cantitative. O astfel de sursă de neutroni ca cea de ^{252}Cf asociată cu aparatura men-

ţionată poate detecta in situ existenţa unor minereuri valoroase. Metoda activării cu neutroni este una dintre cele mai sensibile procedee de analiză şi poate pune în evidenţă şi determina cantitativ elemente la concentraţii de ppm.

BIBLIOGRAFIE

1. G. T. SEABORG, „Man Made Transuranium Elements", Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1963
2. S. TĂTARU, „Uraniul", Editura Ştiinţifică, Bucureşti, 1968
3. A. M. JACOBS, D. E. KLINE, F. J. REMICK, „Nuclear Science and Reactors", Van Nostrand, Princeton, 1966
4. R. S. PEASE, IAEA Bulletin, 6, 9 (1978)
5. G. FRIEDLANDER, J. W. KENNEDY, „Nuclear and Radiochemistry", J. Wiley, New York, 1960.
6. B. G. HARVEY, „Introduction to Nuclear Physics and Chemistry", II ed. Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1969
7. D. Z. ROBINSON, C. B. McCUSKER, P. W. McDANIEL, W. K. PANOFSKI, „Nucl. En. Today and Tomorrow", Heineman Education, London, 1971
8. W. MULLER, H. BLANK edit, „Heavy Elements Properties", North Holland, 1976
9. H. TOMINAGA, T. IMAHASHI, S. ENOMOTO, N. TACHIKAWA, H. MAEDA, K. ITAKURA *J. Radioanal. Chem*, **50**, 235, (1979)
10. C. M. LEDERER, V. S. SHIRLEY, „Table of Isotopes", 7th ed. J. Wiley, 1978
11. I. S. ZHELUDEV, L. V. KONSTANTINOV, *Int. Atom. Energ. Bull.*, 22, 2, 34 (1980)

Redactor: DELIA IACOB
Tehnoredactor: CONSTANTIN IORDACHE

Coli de tipar: 25. Bun de tipar: 09.11-1981.



Tiparul executat sub comanda nr. 255 la
Intreprinderea poligrafică „13 Decembrie 1918",
str. Grigore Alexandrescu nr. 89-97
Bucureşti,
Republica Socialistă România